

N° D'ORDRE
38

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(Chimie industrielle)

PAR

ANTHELME JAMET

CHEF DE LABORATOIRE
DE L'ÉCOLE FRANÇAISE DE TANNERIE

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'analyse quantitative et qualitative
des matières tannantes et des extraits tannants.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 30 Juin 1927 devant le Jury d'examen.

MM. L. MEUNIER

Président.

F. COUTURIER

M. LEMARCHANDS

} *Examineurs.*





Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE
38

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Chimie industrielle)

PAR

ANTHELME JAMET

CHEF DE LABORATOIRE

DE L'ÉCOLE FRANÇAISE DE TANNERIE

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'analyse quantitative et qualitative
des matières tannantes et des extraits tannants.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 30 Juin 1927 devant le Jury d'examen.

MM. L. MEUNIER

F. COUTURIER

M. LEMARCHANDS

Président.

} *Examineurs.*



UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, O. ✱,  I., , Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÖHLER, O. ✱,  I., , Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O. ✱,  I. — R. DUBOIS, ✱,  I.,  — GÉRARD, O. ✱,  I.,  C. — RIGOLLOT, ✱,  I., — VAUTIER,  I. — LE VASSEUR, ✱,  I.

Professeurs titulaires

MM. DEPÉRET, O. ✱,  I., , Membre de l'Institut, *Géologie*.
KÖHLER, O. ✱,  I., , Correspondant de l'Institut, *Zoologie*.
OFFRET, ✱,  I., , *Minéralogie théorique et appliquée*.
DULAC, ✱,  I., *Calcul différentiel et intégral*.
MASCART, ✱,  I., , *Astronomie physique*.
GRIGNARD, O. ✱,  I., , P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale*.
SIRE,  I., , *Mécanique rationnelle et appliquée*.
MEUNIER, ✱,  I., *Chimie industrielle*.
COUTURIER,  I., , *Chimie agricole*.
BEAUVIERE, ✱,  I.,  C, *Botanique*.
THOVERT, ✱,  I., , *Physique*.
CARDOT, *Physiologie générale et comparée*.
VANÉY, ✱,  I., *Zoologie*.



Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LOCQUIN, ✱,  I., *Chimie générale*.
JOB,  I., *Chimie physique*.

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. H. DOVIN, *Botanique*.
DÉJARDIN, *Physique*.
LEMARCHANDS, *Chimie industrielle*.
RICHE,  I., *Géologie*.
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
ROMAN (F.),  I., *Géologie agricole*.
MAYET, ✱,  I., *Anthropologie*.
PELOSSE,  I., *Sériciculture*.
CLÉMENT,  I., , *Physiologie*.
DONCIEUX,  I., P. C. N. Supérieur.
SEYEWETZ, ✱,  I., *Matières colorantes artificielles*.

Secrétaire

M^{me} NETIEN,  I.

A M. LE PROFESSEUR LOUIS MEUNIER

Chevalier de la Légion d'honneur.
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon,
Directeur de l'École française de Tannerie,
Directeur-Adjoint de l'École de Chimie industrielle.

Hommage de respect, d'affection

et de bien vive reconnaissance.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MA FEMME

INTRODUCTION

Les transactions commerciales concernant les matériaux tannants portent sur des quantités souvent considérables; les fabricants d'extraits ainsi que les tanneurs ont donc un intérêt primordial à connaître, de façon la plus exacte, la valeur pratique des matières premières et des extraits tannants qui font l'objet de leurs marchés.

Mettant à part l'art du technicien qui doit utiliser au mieux les qualités si diverses des matières tannantes, le meilleur résultat au point de vue du rendement est toujours fonction de la richesse tannique des produits employés. C'est pourquoi le dosage du tanin se trouve, dans la plupart des cas, à la base de tout accord ou litige commercial.

Cependant, pour faciliter les transactions, il serait à désirer qu'il n'y eût qu'une méthode unique de dosage du tanin dans le monde. Il n'en est pas ainsi. Il existe, en effet, plusieurs sociétés réunissant chacune les chimistes des industries du cuir de plusieurs nations, chaque société utilisant une méthode de dosage particulière. Les résultats d'analyse variant plus ou moins d'une méthode à une autre, on comprend que les achats de matières premières et d'extraits tannants faits à l'étranger, puissent donner lieu à des discussions, lorsqu'il s'agit de fixer la méthode de dosage à employer.

En juillet 1926, à Londres, où une Conférence internationale des Tanneurs tint ses assises (1), une résolution fut d'ailleurs adoptée, affirmant le besoin d'une méthode uniforme d'analyse des matières tannantes et des extraits tannants et à la Conférence internationale des Tanneurs qui eut lieu à Bruxelles, en octobre de la même année, il fut annoncé que des représentants de chaque société des chimistes des industries du cuir se réuniraient en 1927 pour étudier les possibilités d'un accord de ce genre.

* * *

D'autre part, on a de plus en plus recours aux tanins exotiques très nombreux et, pour répondre aux besoins actuels, on met sur

(1) *Bulletin Syndicat gén. cuirs et peaux*, 1926, p. 592 et 698.

le marché des extraits tannants dont la composition, établie en vue de fabrications bien déterminées, comporte des mélanges plus ou moins complexes.

Il s'ensuit que le contrôle nécessaire des extraits tannants usuels donne à l'analyse qualitative une importance aussi grande qu'au dosage du tanin.

Mais, du fait de l'insuffisance de nos connaissances sur la constitution chimique des tanins, le problème est très difficile. On peut dire que sa solution est en constante évolution en raison, d'une part, de l'emploi des matières premières nouvelles et d'autre part, des traitements chimiques qu'on fait éventuellement subir aux extraits, au cours de leur fabrication. Enfin l'apparition des tanins synthétiques complique encore le problème par les perturbations que leur présence détermine dans les réactions qualitatives des tanins.

Nous nous sommes proposés, dans ce travail :

1° De faire un exposé précis du problème à résoudre, lorsqu'il s'agit de doser le tanin dans une liqueur tannique;

2° De faire l'historique du dosage du tanin;

3° D'exposer les recherches que nous avons effectuées pour contribuer à l'amélioration de la méthode officielle;

4° De faire un exposé critique des méthodes de recherches qualitatives proposées jusqu'à ce jour;

5° De décrire les perfectionnements que nous avons apportés à ces dernières méthodes.

Notre travail comprendra donc cinq chapitres distincts se rapportant à chacune des questions ci-dessus énumérées.

La présente étude a été effectuée au Laboratoire de recherches de l'Ecole française de tannerie, installé dans les locaux de l'Institut de chimie de l'Université de Lyon et dirigé par M. LE PROFESSEUR MEUNIER.

C'est avec une joie très vive que j'adresse ici mes remerciements affectueux à mon Maître, M. LE PROFESSEUR MEUNIER, qui a bien voulu me confier ce travail. Sa direction éclairée, les conseils qu'il m'a prodigués au cours de mes essais m'ont été d'un très grand prix et la bienveillance qu'il ne cesse de me témoigner ajoute encore à la reconnaissance profonde que je lui garde.

J'adresse à mon cher collègue et ami, M. le D^r CHAMBARD, mes vifs remerciements pour sa collaboration très précieuse.

Qu'il me soit permis, enfin, d'exprimer toute ma gratitude au Syndicat général des cuirs et peaux de France qui a bien voulu subventionner l'impression de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE

ANALYSE QUANTITATIVE

CHAPITRE PREMIER

COMMENT SE POSE LE PROBLÈME DU DOSAGE INDUSTRIEL DU TANIN

Le dosage industriel du tanin dans ses solutions aqueuses constitue un problème extrêmement délicat (1). Malgré le nombre considérable de travaux effectués dans le but de le résoudre, on doit avouer que la solution à laquelle on s'est arrêté à ce jour n'est pas parfaite et qu'elle présente un caractère plus conventionnel que réellement scientifique. Ce caractère conventionnel est bien difficile à éliminer si l'on tient compte de la nature des solutions soumises à l'analyse et de l'indécision qui règne encore pour définir correctement ce que l'on doit envisager comme répondant à l'expression de *tanin* pour le technicien.

Variation de composition des solutions tannantes. — La composition des solutions aqueuses obtenues industriellement par l'épuisement des matières tannantes végétales est influencée, en premier lieu, par la nature des végétaux soumis à l'extraction, et l'on peut, tout d'abord, envisager les deux cas correspondant, d'une part, aux végétaux et aux galls à *tanins pyrogalliques* ou *tanins hydrolysables*, et, d'autre part, aux végétaux à *tanins catéchiques* ou *tanins condensés*.

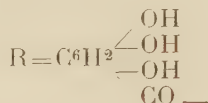
Les infusions de galls et de végétaux pyrogalliques sont, dans leur ensemble, les moins complexes, car les tanins proprement dits qu'elles renferment sont relativement les moins sensibles à la polymérisation et à l'oxydation. D'après les travaux de FISCHER et de FREUDENBERG, ils semblent appartenir à un type plus homogène, représenté par des produits de condensation du glucose, soit avec l'acide gallique, soit avec l'acide digallique, soit enfin avec l'acide ellagique.

(1) L. MEUNIER et A. JAMET, *Chimie et Industrie*, 1926, p. 499.

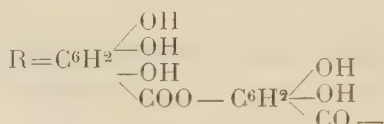
Ils seront, par exemple, du type :



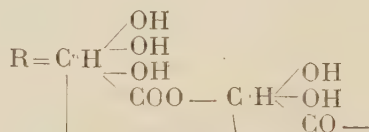
Dans le cas de la galle d'Alep, R sera un résidu d'acide gallique :



Dans le cas de la galle de Chine, R sera un résidu d'acide digallique :



R pourra enfin être un résidu d'acide ellagique répondant, par exemple, au schéma :



Les infusions aqueuses contiennent, à côté de ces tanins proprement dits, leurs produits d'hydrolyse comme l'acide gallique, l'acide ellagique, le glucose et, aussi, les produits de fermentation de ce dernier, comme l'acide lactique, l'acide acétique, etc...

Les proportions relatives de ces trois éléments essentiels sont extrêmement variables pour les diverses matières tannantes.

Si l'on prend, par exemple, une infusion de galle de Chine, elle renferme beaucoup de tanin proprement dit (pentadigalloylglucose), peu d'acide gallique et encore moins d'acide ellagique libres.

Une infusion chaude de Valonée est caractérisée, au contraire, par une forte proportion d'acide ellago-tannique et d'acide ellagique. Or, l'acide ellagique est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, et sa solubilité est augmentée, dans les deux cas, par la présence des tanins proprement dits. Il résulte de là que si l'on refroidit une solution chaude de Valonée ou si l'on étend d'eau une solution concentrée de l'extrait, elle a tendance à abandonner de l'acide ellagique et à se troubler.

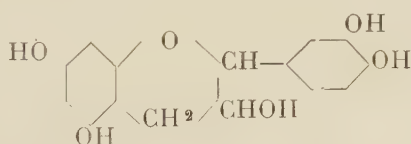
Dans l'infusion de galle de Chine, le tanin proprement dit semble appartenir à un type unique, qui est celui défini par FISCHER et FREUDENBERG, mais il n'en est plus de même déjà si l'on prend des infusions de bois de Châtaignier où apparaissent des types multiples, représentant des produits d'oxydation et de polymérisation dont la présence se trahit par la coloration des solutions et par la variation de leur sensibilité à l'action des électrolytes et de leur évolution avec le temps.

Les infusions de végétaux à tanins catéchiques, ou tanins condensés, se présentent avec un caractère assez différent de celui des infusions de tanins pyrogalliques, en raison de la tendance accentuée à la polymérisation et à l'oxydation que présentent les tanins proprement dits qu'elles renferment. Ces produits d'oxydation et de polymérisation sont fortement colorés et sont rangés, dans leur ensemble, sous le nom de *phlobaphènes*.

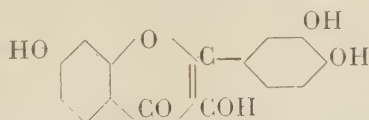
Ces phlobaphènes sont insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et peptisables par les tanins proprement dits. Une infusion chaude de bois de Québracho se trouble par refroidissement et une solution concentrée se trouble également par addition d'eau, par suite de la précipitation des phlobaphènes.

Les phlobaphènes sont solubles dans les liqueurs alcalines et leur degré de dispersion dans les infusions est directement lié au pH de la liqueur qui les renferme.

A côté des tanins catéchiques et de leurs produits de polymérisation ou d'oxydation, on trouve dans les solutions aqueuses, des produits à constitution plus simple, moins condensés, peu solubles dans l'eau froide, susceptibles de cristalliser et qui semblent être les produits de base des tanins catéchiques, ce sont les *catéchines*. Sans entrer dans le détail des variétés de catéchines isolées et étudiées par FREUDENBERG et ses élèves, on peut signaler que leur formule de constitution répond au type :



Il n'est donc pas étonnant de trouver à côté, dans ces tanins catéchiques, de la fisétine de formule :



Si l'on considère enfin des végétaux renfermant à la fois des tanins pyrogalliques et des tanins catéchiques, comme l'écorce de Chêne, la complexité des solutions va encore en augmentant puisque l'on rencontre simultanément toutes les substances signalées pour chacun des types.

Examinons maintenant la nature de ces solutions envisagées comme systèmes dispersés.

Dans les solutions à tanins pyrogalliques, l'acide gallotannique et l'acide ellago-tannique, en un mot, les tanins proprement dits existent dans la solution sous forme de particules suffisamment grosses pour que l'ultra-filtration permette de les séparer des produits d'hydrolyse ou *non-tanins*, comme l'acide gallique, l'acide ellagique et le glucose. Cette séparation a été réalisée par R. J. BROWNE (1), en utilisant comme ultra-filtre du papier collodionné et en opérant avec de fortes pressions.

Dans le cas des tanins catéchiques, il convient d'examiner d'abord l'état de dispersion des catéchines. BROWNE a constaté qu'au début de l'ultra-filtration, elles passaient intégralement à travers l'ultra-filtre, mais, avec le temps, elles se modifiaient sous l'influence de fortes pressions, de telle sorte qu'une partie était retenue par l'ultra-filtre, sous forme de composé d'oxydation ou de polymérisation. Dans tous les cas, la partie retenue par la membrane, reprise par l'eau, précipitait par la gélatine salée comme un véritable tanin. Les catéchines sont donc un peu sur la limite des dispersions colloïdales et des solutions vraies. Leur constitution et la grosseur de leur molécule expliquent assez bien ce fait.

Il est bien évident, d'après ce qui précède, que les tanins catéchiques et, à fortiori, les phlobaphènes, doivent rentrer dans la catégorie des dispersions colloïdales caractérisées. Cependant, leur état de dispersion est en relation avec la valeur de pH de la liqueur. THOMAS et KELLY (2) ont montré, en effet, que dans le cas de l'écorce de Hemlock, le pourcentage K de substances retenues par l'ultra-filtre, sous une pression de 234 kilogrammes par centimètre carré, présentait les variations suivantes, avec des membranes sensiblement identiques :

pH = 2	K = 42 %
= 3	= 67
= 3,7	= 50
= 4	= 62
= 4,5	= 62
= 7,1	= 0
= 9,0	= 0

La nature des systèmes dispersés constitués par les liqueurs d'épuisement des végétaux tanniques est également bien mise en évidence par l'étude de leur précipitation fractionnée par les électrolytes et, en particulier, par le sel marin.

STIASNY et SALOMON (3) ont déterminé le poids des fractions précipitées par addition de quantités croissantes de sel à des liqueurs

(1) R.-J. BROWNE, *J. S. L. T. C.*, 1923, p. 265.

(2) THOMAS et KELLY, *Ind. et Eng. Chem.*, fév., 1926, p. 136.

(3) STIASNY et SALOMON, *Coll.*, 1923, p. 326.

de même concentration, obtenues à partir des matières tannantes usuelles et ils ont constaté ainsi qu'elles se comportaient de manières très variables. Les unes, comme le Québracho, qui représentent un système dispersé à grosses particules, sont beaucoup plus sensibles à la précipitation par les électrolytes que d'autres, à petites particules, comme la Valonée, par exemple. D'ailleurs, plus le caractère lyophile des particules est accusé, moins elles précipitent facilement.

Il est bien évident qu'au contact de la peau et de la poudre de peau, ce seront les particules les plus facilement précipitables qui se déposeront les premières.

Les non-tanins, et en particulier l'acide gallique, ont une action retardatrice sur la précipitation.

Enfin, le vieillissement des liqueurs augmente leur aptitude à la précipitation par les électrolytes.

L'étude des vitesses de diffusion des liqueurs tanniques dans l'eau ou dans les gelées de gélatine, effectuée par STIASNY et NEUNER (1) et par HOPPENSTED (2), éclaire aussi parfaitement la constitution de ces systèmes dispersés.

* * *

Quelle que soit la méthode d'analyse à appliquer à une liqueur tannique, il convient de savoir sous quelle forme il est logique de la présenter au dosage. Comme elle est généralement trouble après sa préparation, il faut évidemment lui faire subir une clarification préalable. Mais, quelle doit être la nature de cette clarification et jusqu'à quel point doit-elle être poussée? Logiquement, on devrait éliminer tous les principes inactifs au point de vue de l'usage; en particulier, les substances en suspensions grossières, susceptibles de se déposer sous la forme de boues, dans les vases qui les contiennent.

Comme nous le verrons plus loin, la méthode officielle d'analyse exige que les liqueurs à analyser soient filtrées à la bougie BERKEFELD jusqu'à ce qu'elles soient *optiquement claires*. Or, ce résultat, d'ailleurs assez mal défini, est atteint en éliminant, non seulement les particules lourdes susceptibles de se déposer par le repos, mais encore en éliminant par adsorption les particules les plus grosses des dispersions colloïdales, qu'il est impossible de considérer comme des particules inutiles à l'usage. D'ailleurs, au fur et à mesure qu'il fonctionne, le filtre BERKEFELD se colmate, ses pores deviennent de plus en plus petits et son action au point de vue de l'adsorption, varie du commencement à la fin de la filtration.

La véritable solution du problème serait réalisée, à notre avis, en soumettant la liqueur d'analyse à une *sédimentation*, ou mieux à une *centrifugation* convenable, susceptible d'effectuer un triage beaucoup plus sévère des particules que la filtration sur bougie.

(1) NEUNER, *Coll.*, 1910, p. 129.

(2) HOPPENSTED, *J. Am. Leath. Trad. Chem.*, 1911, p. 343.

Les liqueurs traitées par la centrifugation et décantées, ne laissent plus rien déposer avec le temps, quelle que soit la durée du repos auquel elles sont soumises et bien qu'elles ne soient pas toujours *optiquement claires*. Il résulte des expériences effectuées par CHAMBARD, HUGONIN et BRUN (1), par CASTE (2) et par KUBELKA et BELAVSKY (3) que la centrifugation fournit des chiffres d'insolubles très inférieurs à la filtration sur bougie. C'est ainsi, par exemple, qu'un extrait sec de Québracho qui donne environ 9 % d'insolubles à la bougie à la dilution de la méthode officielle, ne donne plus que 2,5 à la centrifugation. Un extrait de Sumac donnant 5 % d'insolubles à la bougie ne donne plus que 0,4 par centrifugation.

Pour obtenir des résultats constants, il faut définir rigoureusement les conditions dans lesquelles la liqueur à analyser est préparée, puis refroidie, et les conditions dans lesquelles la centrifugation doit être effectuée : température, vitesse angulaire, durée, type de centrifugeur, etc...

On constate, enfin, qu'une petite quantité de tanin à particules fines, à haut degré de dispersion est retenue par adsorption à la surface des particules de dépôt. Malgré ces réserves, il est bien probable que l'on sera conduit à adopter ultérieurement ce mode de clarification comme méthode officielle et, par conséquent, à définir les *matières insolubles* comme représentant seulement les particules grossières, se déposant sous forme de boues par la sédimentation ou la centrifugation.

* * *

Quelle que soit également la méthode de dosage du tanin mise en jeu, mais surtout dans les cas où l'adsorption et la précipitation colloïdale interviennent, il est indispensable de régler approximativement la concentration de la liqueur soumise à l'analyse. Cette concentration joue d'ailleurs déjà un rôle dans la filtration ou la centrifugation de la solution destinée à l'analyse, dont les résultats varient beaucoup avec la richesse des liqueurs tanniques étudiées.

Voici, par exemple, les chiffres de *matières insolubles* trouvées par CASTE, pour un même extrait de Québracho sec à différentes concentrations :

Concentration par litre	Insolubles (Bougie de Berkefeld)	Insolubles (Centrifugation)
grs.	%	%
12	15,2	5,5
9	12,2	2,7
6	9,4	2,0
3	9,3	2,0

(1) CHAMBARD, HUGONIN et BRUN, *Le Cuir tech.*, 1923, p. 325.

(2) CASTE, *Le Cuir tech.*, 1925, p. 183.

(3) KUBELKA et BELAVSKY, *Coll.*, 1925. p. 75 et 111.

Le degré de concentration joue également, comme nous le verrons plus loin, un rôle très important dans la détermination des non-tanins par la méthode officielle à la poudre de peau. Les teneurs limites qui avaient été fixées conventionnellement correspondaient à 3,5-4,5 gr. de tanin dosable par la méthode officielle pour un litre de liqueur. Or, les expériences de KUBELKA et KÆLHER (1) ont montré que pour un même extrait, les chiffres de non-tanins pouvaient varier jusqu'à 4 unités, suivant que la liqueur d'analyse correspondait à 3,5 gr. ou à 4,5 gr. de tanin par litre. Aussi, dans le dernier mode opératoire prescrit par le Congrès de la Société internationale des Chimistes des Industries du cuir, a-t-on resserré davantage les limites de concentration de la liqueur à analyser, qui doit renfermer entre 3,75 gr. et 4,25 gr. de tanin assimilable par litre.

* * *

MÉTHODES DE DOSAGE.

Examinons maintenant les méthodes proposées pour le dosage du tanin dans la liqueur clarifiée et à concentration fixée conventionnellement.

Le nombre des méthodes proposées est considérable; elles peuvent être classées de la manière suivante :

1^o *Méthodes basées sur la précipitation du tanin par un sel métallique ou un alcaloïde.* — Les sels métalliques et les alcaloïdes donnent avec les tanins des complexes colloïdaux, dont la formation, étudiée soit volumétriquement, soit pondéralement, a été utilisée comme méthode de dosage du tanin. Or, ces complexes n'ont pas une composition constante pour un même tanin et *a fortiori* pour des tanins différents. Dans ces conditions, les volumes de liqueurs titrées employés, ou bien les poids de précipités obtenus ne peuvent être transformés en tanin, attendu que si le coefficient de transformation a été établi avec du tanin de galle de Chine, par exemple, il n'est plus applicable à une autre matière tannante comme le Québracho, par exemple, ou le Gambier. C'est ainsi que l'acétate de zinc ammoniacal précipite tout le tanin des galles, il ne précipite que partiellement celui du Québracho et ne précipite presque pas celui du Gambier. D'ailleurs, pour une même matière tannante, le coefficient de transformation varie avec les conditions dans lesquelles se forme le complexe.

On a cherché à lever ces difficultés en opérant par méthode indirecte, en faisant, d'une part, le résidu sec de la liqueur à analyser; puis, sur une autre portion, on fait réagir un oxyde métallique insoluble comme l'oxyde de mercure ou l'alumine pour fixer le tanin.

(1) KUBELKA et KÆLHER, *Coll*, 1922, p. 167.

On filtre, on détermine le résidu sec de la liqueur détannisée et, par différence avec le résidu sec total, on en déduit le tanin. C'est le cas de la méthode de WISLICENIUS qui utilise l'alumine comme absorbant;

2° *Méthodes basées sur l'absorption de l'oxygène libre par le tanin.* — Ces méthodes présentent encore l'inconvénient déjà signalé pour établir le facteur de transformation de l'oxygène absorbé en tanin;

3° *Méthodes basées sur les propriétés réductrices des tanins.* — Ces propriétés réductrices sont généralement mesurées vis-à-vis du permanganate. Elles présentent les mêmes défauts que les précédentes, avec, en plus, une nouvelle cause d'erreur due à la présence de certains non-tanins réducteurs;

4° *Méthodes basées sur l'absorption des tanins par les matières protéiques.* — Dans les méthodes directes volumétriques, on utilisait généralement une liqueur de gélatine titrée que l'on versait tant qu'il se formait le complexe tanin-gélatine, résultant de la précipitation des deux colloïdes de signe contraire.

Le facteur de transformation est, dans ce cas, particulièrement variable, non seulement avec la nature du tanin, mais encore suivant le pH de la liqueur et surtout le pH de la gélatine.

Dans les méthodes directes pondérales, on utilise soit la gélatine, soit l'albumine, soit la peau, soit la poudre de peau, soit la soie et alors l'augmentation de poids de ces absorbants est considérée comme tanin. Dans cette catégorie rentre la méthode de WILSON et KERN sur laquelle nous reviendrons ultérieurement.

Dans les méthodes indirectes pondérales, on compte comme tanin la différence des résidus secs de la liqueur avant et après l'action de la matière protéique. Dans cette catégorie rentrent la méthode au filtre-cloche et la méthode officielle (Shake-méthod) qui utilisent la poudre de peau comme agent d'adsorption;

5° *Méthodes mixtes provenant de la combinaison des méthodes précédentes.* — Dans ce cas, la liqueur à analyser est titrée directement par le permanganate ou par l'iode; puis elle est débarrassée de son tanin, soit par un sel métallique comme l'acétate de zinc ammoniacal, soit par une matière protéique comme la poudre de peau ou la soie et elle est titrée ensuite au permanganate ou à l'iode. La différence entre les deux titrages, multipliée par le facteur de transformation, donne le taux de tanin. Une variante consiste à engager le tanin dans sa combinaison avec l'acétate de zinc ammoniacal et à titrer directement le précipité obtenu par le permanganate.

* * *

Choix de l'absorbant. — Il résulte de ce qui précède que toutes les méthodes utilisant un facteur de transformation ne sont valables

qu'autant qu'elles sont appliquées à des matières tannantes renfermant un tanin identique au tanin pur qui a servi à l'établir. Or, comme tanin pur, on ne connaît guère que celui qui a été préparé à partir des galls de Chine ou de chêne, de telle sorte, qu'en principe, elles ne peuvent être employées que pour analyser des liqueurs provenant de l'épuisement des galls.

On a donc été ainsi conduit à ne retenir que les méthodes indirectes où le tanin est déterminé par la différence des résidus secs avant et après absorption, ou bien les méthodes directes où le tanin correspond à l'augmentation de poids de l'absorbant. Dans les deux cas, le choix de l'absorbant s'imposait et il était tout naturel de choisir un produit se rapprochant autant que possible de la peau, étant entendu qu'il devait se présenter sous une forme telle qu'il puisse se conserver facilement et être utilisé commodément.

C'est ainsi que l'on fut amené à utiliser la poudre de peau sèche, dont nous aurons à discuter ultérieurement la fabrication. Le premier mode opératoire officiel qui fut adopté et qui fut désigné sous le nom de procédé au *filtre-cloche*, fut proposé en 1887 par PROCTER, et il est conservé comme officiel en Allemagne. Dans cette méthode, la détannisation est effectuée par le passage, de bas en haut, de la liqueur tannique, à travers une colonne de poudre de peau, convenablement tassée dans une cloche cylindrique. On rejette les premières portions du filtrat qui contiennent les matières solubles de la poudre de peau, puis on évapore à sec un volume déterminé de la liqueur qui passe ensuite, ce qui fournit le chiffre des *non-tanins*. Ce chiffre est déduit de celui qui exprime les *solubles totaux* et qui est obtenu par évaporation à sec d'un volume correspondant de la liqueur primitive clarifiée. Pour permettre une bonne conservation de la poudre de peau, avec le temps, et réduire autant que possible le taux des matières solubles qu'elle renferme, elle est préparée à partir de peau ayant subi un léger tannage au chrome. La caractéristique de ce procédé consiste donc en une sorte de filtration méthodique, la liqueur arrivant sur de la poudre de peau de plus en plus active, au fur et à mesure que sa détannisation avance.

La Shake-Method. — Aux Etats-Unis, un procédé différent, désigné sous le nom de *Shake-Method*, fut admis comme méthode officielle jusqu'à ce jour. Il consiste à n'effectuer le léger chromage de la poudre de peau qu'au moment de son emploi, ce qui élimine à ce moment toutes les matières solubles, et à substituer au contact par filtration, le contact par agitation avec la liqueur tannante. Ce procédé fut adopté, dans son principe, en 1907, comme méthode officielle et conservé actuellement comme tel en France, en Angleterre et dans beaucoup d'autres pays.

Etant donné l'importance des transactions commerciales que ce procédé règle d'une manière absolue, il convient donc d'en examiner avec quelques détails les points les plus essentiels.

* * *

La difficulté la plus sérieuse qui s'est manifestée dans l'application de la « Shake-Method » était due aux variations que l'on observait dans le pouvoir absorbant de la poudre de peau, d'une livraison à l'autre, bien qu'elle fut livrée par une maison unique, qui possédait une sorte de monopole de fait.

Ce pouvoir absorbant ne dépendait pas autant de son état de division que du pH auquel elle était livrée et, par conséquent, de son état de minéralisation.

Préparation de la poudre de peau. — Des difficultés se multiplièrent au point de vue commercial, à un degré tel, qu'il devint absolument nécessaire d'établir un procédé de fabrication fournissant un produit rigoureusement constant.

Les travaux de MEUNIER et CHAMBARD (1), puis de MEUNIER, CHAMBARD et JAMET (2) ont montré qu'il était possible de fabriquer facilement une poudre de peau déminéralisée, possédant un pH égal à 5,5 correspondant à son point iso-électrique. Aussi, au Congrès de la Société internationale des Chimistes du Cuir, tenu à Paris en 1925, il fut prescrit que la poudre de peau employée pour les analyses commerciales devait répondre aux conditions suivantes :

1° Le chiffre de cendres de la poudre de peau devra être inférieur à 0,1 %; l'alcalinité de ces cendres devra être inférieure à 1 milligramme CO_3Na^2 pour 6,5 gr. de poudre de peau supposée sèche;

2° 2 grammes de poudre de peau seront mis en présence de 100 centimètres cubes d'une solution d'acide acétique pur, sans tampon, de $\text{pH} = 5,5$. Après 24 heures de contact, le pH de la liqueur doit rester compris entre 5, 4 et 5, 6;

3° La poudre de peau doit passer entièrement à travers les mailles d'un tamis comptant 10 fils par pouce linéaire.

La poudre de peau destinée à l'absorption du tanin doit subir un chromage léger dans une solution de chlorure chromique basique. Les conditions de ce chromage sont établies conventionnellement et il est suivi d'un lavage également établi conventionnellement. Ce lavage, en principe, doit laisser la peau avec une quantité d'oxyde de chrome et une acidité parfaitement déterminées. Malheureusement, ce lavage, malgré toutes les précautions prises, n'est pas rigoureusement le même, en passant d'une opération à l'autre, et c'est là une des causes d'erreur existant encore dans la méthode officielle. Quoi qu'il en soit, la peau ainsi chromée n'abandonne plus de protéines solubles.

A ce moment, la poudre de peau, amenée à une teneur en eau convenable et connue, est alors mise en contact avec la solution tannique.

(1) MEUNIER et CHAMBARD, *J. S. L. T. C.*, 1925, p. 23.

(2) MEUNIER, CHAMBARD et JAMET, *J. S. L. T. C.*, 1925, p. 200.

Chimisme de l'opération. — Examinons comment se comportent les différents éléments contenus dans la solution vis-à-vis de la poudre de peau.

Tout d'abord, les tanins proprement dits, à molécules relativement simples, donnent avec la peau des composés que l'on peut considérer comme résultant d'une véritable combinaison chimique, à caractère franchement irréversible et portant vraisemblablement sur les groupements NH^2 libres ou sur ceux qui prennent naissance, par intervention des éléments de l'eau sur les liaisons peptidiques — $\text{CO} - \text{NH}$ —, si nombreuses dans la molécule protéique.

D'autre part, les produits polymérisés à grosses molécules, qui sont à l'état peptisés dans la solution et qui sont, de ce fait, très sensibles à l'adsorption, subissent l'action de surface très accentuée de la poudre de peau divisée et se déposent à la surface des fibres sous une forme presque aussi irréversible que les tanins proprement dits. Cette adsorption, de même que la fixation chimique du tanin proprement dit, sont sensiblement intégrales en raison du grand excès de poudre de peau employé vis-à-vis du volume et de la concentration de la liqueur tannique. Cependant, en réalité, il y a un équilibre qui s'établit dans les deux cas; il est fonction du pH de la poudre de peau, du pH de la liqueur et de la concentration de celle-ci. Le pH de la poudre de peau dépend de son mode de fabrication et de l'intensité du lavage qui suit le léger tannage au chrome qu'elle subit. La concentration de la liqueur tannique a été réglée assez sévèrement, comme nous l'avons vu; quant à son pH, il varie bien un peu suivant le cas, mais les corrections sont difficiles à régler d'une manière pratique et, jusqu'à présent, il n'en est pas effectué officiellement. L'acide ellagique, qui existe à l'état peptisé dans la liqueur, subit également une adsorption équilibrée réversible, favorisée par sa faible solubilité dans l'eau froide.

Quant à l'acide gallique, son caractère acide faible entraîne bien une fixation réversible très limitée sur la peau, mais on le retrouve cependant avec le glucose, en majeure partie dans les *non-tanins* de la liqueur séparée par filtration de la poudre de peau.

En considérant comme *tanin*, la différence entre les résidus secs avant et après l'action de la poudre de peau, il est donc impossible d'attribuer au résultat obtenu une valeur autre que celle d'un renseignement technique sur la qualité de la liqueur examinée.

Ce renseignement technique tient sa valeur du fait qu'il est établi par rapport à la substance sur laquelle la liqueur agira dans la pratique, c'est-à-dire la substance peau. Mais c'est un résultat établi avec des conditions d'expérience conventionnelles quant à la clarification de la liqueur, sa concentration, le pH de la poudre de peau initiale, son chromage, son lavage, etc...

Les substances retenues par la poudre de peau sont fixées tantôt d'une manière franchement irréversible (tanins proprement dits); tantôt d'une manière plus ou moins irréversible (produits polymérisés); tantôt d'une manière franchement réversible (acide ellagique, acide gallique, etc...). WILSON et KERN ont proposé une modification de la méthode officielle dans laquelle ils soumettent

la poudre de peau, après la détannisation, à un lavage très prolongé à l'eau pure, de manière à éliminer toutes les substances fixées d'une façon réversible et à ne conserver sur la poudre de peau que les tanins proprement dits ou les produits polymérisés, fixés irréversiblement (1).

Il était facile de prévoir que les résultats fournis par la méthode de WILSON et KERN n'ont rien de commun avec ceux fournis par la méthode officielle et, à cet effet, le tableau ci-dessous est intéressant à examiner.

Matières Tannantes	Tanin dosé par la Méthode Officielle	Tanin dosé par la Méthode de Wilson et Kern	Différence rapportée à 100 % de tanin W et K
Extrait de Québracho sec	68,01	47,41	43
Ecorce de Hemlock	10,06	6,17	63
Extrait d'écorce de Chêne.....	24,20	12,88	88
— de bois de Châtaignier ..	25,80	11,90	117
Sumac.....	25,56	9,61	166
Gambier.....	24,95	7,79	220

Le tanin pur de la noix de galle de Chine est presque intégralement retenu par la poudre de peau sous la forme irréversible (2).

* * *

Nous avons mentionné, dans le paragraphe précédent, que les réactions chimiques ou les adsorptions équilibrées qui se manifestaient entre la poudre de peau et les différentes substances contenues dans les liqueurs à analyser pouvaient être considérées comme presque intégrales en raison de l'emploi d'un grand excès de poudre de peau vis-à-vis du poids des substances dissoutes dans la liqueur à détanniser. Il est bien évident que si l'on diminue la proportion de poudre de peau qui intervient, les conditions de l'équilibre sont modifiées, l'absorption devient moins complète et le chiffre du tanin diminue. Voici, par exemple, les chiffres obtenus par WILSON et KERN pour un extrait d'écorce de chêne et pour un extrait de gambier, par la Shake-méthode, en faisant varier les poids de poudre de peau. Ces poids sont comptés en poudre de peau humide à 75 % d'eau et ils sont mis en présence de 200 centimètres cubes de solution tannique à la concentration officielle.

(1) WILSON et KERN, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1920, p. 405 et 1921, p. 772-

(2) MEZEY, *J. S. L. T. C.*, 1925, p. 126.

Poids de poudre de peau humide	Écorce de Chêne Tanin trouvé	Gambier Tanin trouvé
93,3	25,02	29,04
46,7	24,50	25,60
23,3	24,01	22,56
11,7	22,09	17,22
5,9	18,77	13,38

CONCLUSIONS

I. — Il résulte donc de tout ce qui précède que la méthode officielle dite « Shake-Method » est essentiellement conventionnelle, exigeant par conséquent une fixation extrêmement rigoureuse des conditions adoptées, principalement en ce qui regarde :

- 1^o La clarification de la liqueur analytique;
- 2^o Sa concentration;
- 3^o La préparation de la poudre de peau;
- 4^o Son chromage et son lavage après chromage;
- 5^o Les proportions relatives de poudre de peau et de liqueur mises en présence.

II. — Cette méthode présente l'avantage de se rapprocher des conditions d'utilisation des matières tannantes analysées, mais elle ne titre pas seulement les tanins proprement dits, mais encore toutes les matières absorbées par la poudre de peau *dans les conditions de son emploi*.

III. — Parmi les matières absorbées, les unes sont retenues d'une manière irréversible; les autres, d'une manière réversible. La méthode de WILSON et KERN permet de déterminer le taux des premières.

IV. — Il serait inexact de dire, *au point de vue technique*, que les matières fixées d'une manière réversible ne doivent pas être comptées dans le dosage, car le cuir fabriqué renferme un taux notable de matières lavables à l'eau et, d'ailleurs, une partie des matières fixées réversiblement se transforment, sous l'influence du temps et de l'air, en matières fixées irréversiblement. Malgré cela, le procédé de WILSON et KERN renseigne d'une manière utile, sinon sur la quantité, tout au moins sur la qualité des produits fixés par la peau.

CHAPITRE II

HISTORIQUE DU DOSAGE DU TANIN

Nous diviserons les méthodes de dosage du tanin classées suivant les principes sur lesquels elles reposent, en méthodes directes et méthodes indirectes, chacun de ces deux groupes étant lui-même subdivisé en méthodes volumétriques et méthodes pondérales.

A. — MÉTHODES BASÉES SUR LA PRÉCIPITATION DU TANIN AU MOYEN DE SELS MÉTALLIQUES, D'ALCALOÏDES OU DE MATIÈRES COLORANTES.

Méthodes directes volumétriques.

La méthode de FLECK (1), en date de 1860, qui consiste dans la précipitation du tanin par une solution titrée d'acétate de cuivre.

La méthode de HAUDTKE (2) (1861), dans laquelle on précipite le tanin au moyen d'une solution titrée d'acétate de fer. On additionne cette solution d'acétate de soude et d'acide acétique libre, ce qui facilite le dépôt du précipité et rend plus nette la fin de réaction.

La méthode de GERLAND (3) (1863). Dans cette méthode, le tanin est précipité avec une solution titrée d'émétique, 1 centimètre cube de cette solution renfermant 2,611 grammes du sel double d'antimoine desséché à 100° C. correspond à 0,005 gr. de tanin.

La méthode de PERSOZ (4) (1863). Cette méthode consiste à précipiter le tanin par une solution renfermant 8 grammes de protochlorure d'étain et 2 grammes de chlorure d'ammonium par litre. On place 100 centimètres cubes de cette solution dans une éprouvette graduée en 100 parties égales, on ajoute 100 centimètres cubes de la solution tannique à analyser et on laisse déposer

(1) FLECK, *Deutsche Gerberzeitung*, 1860.

(2) HAUDTKE, *Journ. prakt. Chem.*, 1861, 82, p. 345.

(3) GERLAND, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1863, 1, p. 103.

(4) RISLER-BEUNAT, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1863, 2, p. 287.

le précipité qui se forme pendant une douzaine d'heures. On fait parallèlement un essai dans des conditions absolument identiques avec une solution de tanin-type.

La comparaison du volume des précipités obtenus permet, à l'aide d'un calcul très simple, d'établir le pourcentage en tanin de l'échantillon analysé.

La méthode de PRIBRAM (1) (1866), dans laquelle l'agent de précipitation du tanin est l'acétate de plomb neutre en solution.

La méthode de Rudolf WAGNER (2) (1866), qui consiste à précipiter le tanin au moyen d'une solution renfermant 4,523 gr. de sulfate de cinchonine et 0,08-0,10 gr. de rosaniline acétique par litre. Il est recommandé d'aciduler la solution avec 0,5 gr. d'acide sulfurique pour augmenter l'insolubilité du précipité et activer son dépôt. La rosaniline joue le rôle d'indicateur; 1 centimètre cube de la solution de l'alcaloïde correspond à 0,01 gr. de tanin de l'écorce de chêne.

La méthode de SIMPKIN (3) (1875), dans laquelle on précipite le tanin au moyen du sulfate de cuivre ammoniacal.

La méthode de NESSLER et BART (4) (1883) utilisée pour le dosage du tanin dans les vins blancs; elle comporte l'emploi d'une solution de perchlorure de fer en présence d'acétate de soude.

La méthode de CASALI (5) (1884), qui emploie comme agent de précipitation du tanin le sulfate de nickel ammoniacal.

La méthode du Dr F. BECKER (6) (1885). Elle repose sur la précipitation du tanin par le violet de méthyl.

On introduit dans un becher 50 centimètres cubes d'une solution à 5 grammes de violet de méthyl par litre, on ajoute 450 centimètres cubes d'eau et on porte à 50° C.

La solution tannique à doser, renfermant environ 1 % de tanin, est placée dans une burette graduée; on la verse goutte à goutte dans la solution étendue de violet de méthyl, dont on suit la précipitation. Par dépôt du précipité, on vérifie la décoloration du liquide surnageant.

On fixe le titre de la solution de violet de méthyl en effectuant l'essai avec une solution à 1 % de tanin pur et sec.

La méthode de ROSS, CUSSON et GIRAUD (7) (1890). Cette méthode, recommandée par ses auteurs pour le dosage du tanin dans les vins et susceptible d'application dans le cas des matières tannantes diverses, s'effectue de la manière suivante :

On prépare une solution à 10 % d'acide tartrique qu'on sature d'ammoniaque jusqu'à faible alcalinité. On ajoute alors au tartrate d'ammoniaque formé, une solution d'acétate neutre de plomb jusqu'à ce que le précipité qui se forme ne se redissolve plus dans

(1) PRIBRAM, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1866, p. 456.

(2) R. WAGNER, *Journ. prakt. Chem.*, 1866, 99, p. 294.

(3) SIMPKIN, *Chem. News*, 1875, 32, p. 310.

(4) NESSLER et BART, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1883, 22, p. 169, 1884, 23, p. 318.

(5) CASALI, *Arch. d. Pharm.*, 1884, p. 947.

(6) BECKER, *Chem. News*, 1885, 51, p. 229.

(7) ROSS, CUSSON et GIRAUD, *Journ. Pharm. Chim.*, 1890, 21, p. 59.

la liqueur, puis, on filtre. Cette liqueur précipite complètement le tanin de ses solutions. On en fixe le titre avec une solution de tanin pur à l'éther à 5 grammes par litre dont on prend 25 centimètres cubes. La fin de précipitation est fixée en prélevant au moyen d'une baguette de verre une goutte de l'essai que l'on dépose sur une feuille de papier filtre. Dans le voisinage de la tache ainsi formée, on dépose une goutte de solution de sulfure de sodium. Si le tanin est entièrement précipité, la tache s'entoure d'une auréole brune dont l'intensité varie avec l'excès de plomb.

La méthode de GUENEZ (1) (1890). Elle repose sur la précipitation du tanin par l'émétique en présence d'un colorant approprié qui sert d'indicateur.

La solution d'émétique employée renferme 12 grammes de ce sel et 1 gramme de vert Poirier 4 JE par litre.

On opère de la façon suivante :

On mesure 20 centimètres cubes de solution colorée d'émétique dans un vase cylindrique, on ajoute un égal volume d'eau et l'on porte à l'ébullition. A l'aide d'une burette graduée, on verse la solution tannique renfermant de 0,5 à 0,6 gr. % de tanin. On verse par centimètre cube d'abord, ensuite goutte à goutte, en faisant bouillir après chaque addition. Il se forme dans ces conditions un précipité vert floconneux se rassemblant facilement, ce qui permet de suivre la décoloration du liquide.

On fixe le titre de la solution d'émétique en faisant un essai sur une solution de tanin pur et sec.

La méthode de HINSDALE (2) (1890), basée sur le même principe que la précédente.

La méthode de VIGNA (3) (1895), dans laquelle on précipite le tanin au moyen d'une solution d'alun.

La méthode d'ULLMANN (4) (1899), dans laquelle on précipite le tanin par l'oxalate d'antimoine en présence de safranine.

La méthode de L. SPECHT et F. LORENZ (5) (1900), qui repose sur la précipitation de la safranine sous forme de laque antimonio-tannique et sur l'action réductrice qu'exercent les hyposulfites alcalins sur la safranine. Le tanin est précipité par l'émétique et la safranine dont l'excès est titré par l'hyposulfite.

La méthode de NOELTING (6) (1903). Basée sur la précipitation du tanin par le bleu méthylène, elle utilise ce colorant parfaitement exempt de zinc et à la concentration de 15 grammes par litre. La concentration de la solution tannique doit être voisine de 1 %. On opère sur 20 centimètres cubes de solution de bleu méthylène qu'on additionne de 4 gouttes d'ammoniaque d'une densité égale

(1) GUENEZ, *C. R.*, 1890, 110, p. 532.

(2) HINSDALE, *Tigdschr. Pharm. Chem. Tox.*, 1890, p. 283.

(3) VIGNA, *Staz. Sper. agar. ital.*, 1895, p. 19.

(4) ULLMANN, *Chem. Zeit.*, 1899, 23, p. 1014.

(5) SPECHT et LORENZ, *Chem. Zeit.*, 1900, p. 170.

(6) NOELTING, *Chem. Zeit.*, 1903, p. 592.

à 0,982. La solution de tanin est ajoutée goutte à goutte et tant qu'il se forme un précipité.

20 centimètres cubes de bleu méthylène correspondent à 0,16 gr. de tanin, selon l'auteur.

Méthodes directes pondérales.

La méthode de G. SWAYNE (1) (1792). Elle consiste à précipiter le tanin par une solution de sulfate ferrique en présence de tartrate de potasse. Le précipité est filtré, lavé et séché. La teneur en oxyde de fer est déterminée sur la solution, avant et après précipitation du tanin. La quantité d'oxyde de fer, ayant réagi et représentée par la différence entre les deux résultats, est retranchée du poids du précipité. On obtient ainsi le poids du tanin entré en combinaison.

La méthode de WOLF (2) (1862), qui consiste à précipiter le tanin au moyen d'une solution d'acétate de cuivre. Le tannate de cuivre insoluble obtenu est ensuite filtré, lavé, séché et incinéré. 100 parties de l'oxyde de cuivre obtenu correspondent, d'après l'auteur, à 130,4 parties de tanin et, selon PAVESI et ROTONDI, à 145 parties.

Le procédé de RISLER-BEUNAT (3) (1863). C'est une modification de la méthode volumétrique de Persoz. Dans ce procédé, on filtre le précipité obtenu par l'action du protochlorure d'étain sur le tanin en solution; on le lave, le dessèche et le pèse sous la forme de combinaison SnO-tanin. Cette combinaison est ensuite décomposée par calcination, en présence de nitrate d'ammoniaque qui la transforme en oxyde stannique que l'on pèse. Du poids trouvé, on calcule le poids d'oxyde stanneux correspondant qui, soustrait du poids de la combinaison SnO-tanin, donne le poids de tanin combiné.

La méthode de GIRARD (4) (1880) et celle de GAWALOWSKI (1882), basées toutes deux sur la précipitation du tanin par l'acétate de plomb.

La méthode de WHITE (5) (1889), dans laquelle on précipite le tanin par l'acétate d'alumine.

La méthode de CROUZEL (6) (1902), basée sur la précipitation du tanin par l'analésine (diméthylphénylpyrazolone). La présence de l'acide gallique ne modifie pas les résultats. Cette méthode peut, à la rigueur, s'appliquer volumétriquement.

La méthode de WISLICENIUS (7) (1904). Elle repose sur la précipitation du tanin par les oxydes ou les hydrates d'aluminium. On emploie de l'hydrate d'aluminium électrolytique. Cet hydrate est

(1) SWAYNE, *Trans. Soc. Art.*, 1792, p. 153.

(2) WOLF, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1862, p. 103.

(3) RISLER-BEUNAT, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1863, p. 287.

(4) GIRARD, *Dingl. Journ.*, 1880, p. 472.

(5) WHITE, *Chem. News*, 1889, 59, p. 261.

(6) CROUZEL, *Annal. chim. analyt.*, 1902, p. 373.

(7) WISLICENIUS, *Monit. scientif.*, 1904, p. 899.

obtenu par décapage de l'aluminium métallique dont les grains ont environ 1 millimètre de diamètre, au moyen d'une solution de soude caustique à 5 %. Il se produit un dégagement d'hydrogène; lorsque celui-ci commence à devenir abondant, on rejette le liquide. On lave soigneusement à l'eau, puis on recommence le décapage en ajoutant un peu de soude à l'eau de lavage. On additionne la dernière eau de lavage, sans se préoccuper s'il reste de la soude ou non, d'une petite quantité de solution concentrée de bichlorure de mercure; on remue la masse, puis on lave abondamment. On constitue ainsi un couple aluminium-mercure qui décompose énergiquement l'eau. On élimine alors l'eau par lavage à l'alcool et on ajoute un mélange d'alcool, d'éther et d'eau, cette dernière étant en quantité égale au poids de l'aluminium employé. L'éther s'évapore peu à peu avec l'alcool et l'eau en excès, et on obtient un hydrate pulvérulent qui paraît sec et qu'on passe au tamis de $\frac{1}{2}$ millimètre.

Cet hydrate est calciné, puis on en place un poids déterminé sur un filtre taré. On filtre alors un volume convenable de solution tannique qui abandonne complètement son tanin à l'oxyde d'aluminium. On lave et sèche à l'étuve à 105° C. On pèse jusqu'à poids constant. L'augmentation de poids du filtre et de l'oxyde d'aluminium employé donne le poids du tanin correspondant au volume de solution utilisé.

La méthode de TROTMAN et HACKFORD (1) (1906). Elle repose sur la propriété que possède la strychnine de donner avec l'acide gallotannique une combinaison stable insoluble dans l'alcool.

Dans le cas de matières tannantes, les auteurs recommandent de faire l'extraction des tanins au moyen de l'alcool avec l'appareil Soxhlet. La quantité de l'échantillon traité, doit renfermer environ 0,5 gr. de tanin. Après un épuisement d'une demi-heure en moyenne, la solution alcoolique est amenée à un volume de 50 centimètres cubes par évaporation de l'excès d'alcool. On complète à 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée, ce qui précipite certains produits résineux accompagnant le tanin. La solution est filtrée et l'on dose le tanin sur 25 centimètres cubes du filtrat.

Pour cela, ces 25 centimètres cubes sont étendus de leur volume d'eau. On dissout d'autre part 0,25 gr. de strychnine dans 50 centimètres cubes d'alcool et l'on étend à 200 centimètres cubes avec de l'eau. On réunit les deux solutions et, après agitation convenable, on filtre le précipité formé sur un creuset Gooch taré. On dessèche alors dans le vide et on pèse. L'augmentation de poids du creuset représente le poids du précipité. En déduisant de celui-ci, 0,25 gr. correspondant à la strychnine employée, on a le poids du tanin contenu dans le volume de solution utilisé.

Le poids du précipité obtenu dans le cas du tanin pur correspond exactement à la quantité théorique.

La méthode de GAWALOWSKI (2) (1916). Elle consiste à épuiser

(1) TROTMAN et HACKFORD, *Collegium*, 1906, p. 67.

(2) GAWALOWSKI, *Collegium*, 1916, p. 47.

une quantité de 15 à 50 grammes de matière tannante, suivant teneur tannique, ou 10 grammes d'extrait concentré avec un mélange d'une partie d'alcool et de deux parties d'éther. On laisse digérer à température ordinaire pendant au moins un jour. On prélève 10 centimètres cubes de la solution claire et évapore dans une capsule. On reprend le résidu sec par 50 centimètres cubes d'eau froide, ce qui précipite les matières pectiques, et l'on filtre.

On précipite alors 25 centimètres cubes du filtrat avec une solution d'acétate basique de cuivre; le précipité est recueilli sur filtre taré; il est lavé, desséché et pesé à poids constant. Le filtre et son contenu sont brûlés, l'oxyde de cuivre obtenu est réduit par chauffage dans un courant d'hydrogène, à l'état de cuivre métallique que l'on pèse.

Une table spécialement établie permet de rapporter la différence de poids entre le précipité de tannate de cuivre et le cuivre, en tanin de Sumac, de noix de Galles, d'écorce de Chêne, de Valonée, etc., un facteur spécial ayant été fixé par l'auteur pour chaque matière tannante.

Méthodes indirectes pondérales.

La méthode de JACKSON (1) (1884), dans laquelle on détermine la richesse tannique des solutions par mesure des densités, avant et après précipitation du tanin; cette précipitation est effectuée au moyen du carbonate de plomb.

La méthode de MORPUGO (2) (1892), sensiblement analogue à la précédente.

La méthode de M. KERR (3) (1895), qui consiste à faire traverser à la solution de tanin une colonne d'amiante mélangée intimement à de l'oxyde jaune de mercure. On fait alors le résidu sec correspondant à la solution ainsi débarrassée de son tanin. La différence avec le poids du résidu sec correspondant à la liqueur primitive, donne le poids de tanin pour le volume considéré.

La méthode de W.-H. KRUG (4) (1895). C'est une modification de la précédente. On agite pendant 4 heures, 75 centimètres cubes d'une solution à 2 gr. % d'extrait à 25° B. avec 4 grammes d'oxyde jaune de mercure. On abandonne au repos pendant 15 heures, puis on filtre et évapore 35 centimètres cubes de la liqueur filtrée et 35 centimètres cubes de la liqueur initiale. La différence de poids des deux résidus correspond au tanin contenu dans 35 centimètres cubes de solution.

L'application suivante de la méthode WISLICENIUS décrite plus haut. Dans 50 ou 100 centimètres cubes de la solution d'extrait tannant, on ajoute par petites fractions, 2 à 2,5 gr. d'oxyde d'aluminium. On agite fortement à plusieurs reprises, puis on laisse

(1) JACKSON, *Chem. News*, 1884, 50, p. 79.

(2) MORPUGO, *der Gerber*, 1892, p. 283.

(3) KERR, *Bull. Assoc. of offic. agric. Chem.*, 1895.

(4) KRUG, *Moniteur scientifique*, 1896, p. 705.

reposer une nuit. Le liquide surnageant doit être clair et ne doit pas réagir avec la gélatine salée. On évapore alors 20 centimètres cubes du liquide privé de son tanin. On détermine, d'autre part, le résidu sec correspondant à un même volume de la solution tannique préalablement filtrée. La différence entre les deux résultats donne le tanin pour ce volume. On rapporte ensuite la teneur en tanin à 100 grammes de l'échantillon.

Le procédé R. LEPETIT (1) (1910), qui repose sur la précipitation du tanin par un excès d'acétate de zinc ammoniacal. On sépare le tannate de zinc formé, par filtration et on évapore. un volume déterminé du liquide détannisé, après avoir précipité, d'autre part, l'excès de sel de zinc employé, par le sulfure d'ammonium; ceci nécessite d'ailleurs une correction. Le résultat final donne les non-tanins de la solution. On le soustrait du résidu sec correspondant à la liqueur analytique filtrée; on a ainsi le chiffre de matières tannantes.

La méthode de SINGH et GHOSE (2) (1916). Basée sur le même principe que les précédentes, elle utilise, comme agent de précipitation du tanin, l'hydrate de nickel.

B. — MÉTHODES BASÉES SUR L'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE LIBRE PAR LES TANINS

Méthodes directes volumétriques.

La méthode de MITTENZWEI (3) (1874), dans laquelle on emploie un flacon de 1,500 l. dont l'intérieur communique avec l'atmosphère au moyen d'un tube de verre muni d'un robinet et traversant le bouchon de caoutchouc du flacon. Après avoir introduit la substance tannante à essayer dans le récipient, on ajoute avec précaution 200 à 250 centimètres cubes de lessive de potasse à 3 ou 5 %. On ferme rapidement et, par une agitation prolongée, on favorise l'absorption de l'oxygène de l'air contenu dans le flacon. On mesure ensuite le volume de l'oxygène absorbé; on déduit la proportion de tanin du fait que, d'après l'auteur, 175 centimètres cubes d'oxygène mesurés à 0°, et sous la pression de 760 millimètres, sont absorbés par 1 gramme d'acide tannique.

La méthode de TERREIL (4) (1874), qui est identique à la précédente, mais dans laquelle on fait usage d'une lessive de potasse à 30 %. D'après TERREIL, 1 gramme d'acide tannique absorbe, au bout de vingt-quatre heures et en agitant fréquemment, 200 centimètres cubes d'oxygène mesurés dans les conditions normales de température et de pression.

(1) LEPETIT, *Collegium*, 1910, p. 375.

(2) SINGH et GHOSE, *Collegium*, 1916, p. 165.

(3) MITTENZWEI, *Journ. prakt. chem.*, 1874, 71, p. 61.

(4) TERREIL, *C. R.*, 78, p. 690.

La méthode de A. Thompson (1) (1902). On épuise le tanin au moyen de l'alcool éthylique ou de l'alcool méthylique. On évapore à sec et reprend ensuite le résidu avec de l'eau. La concentration de la solution ainsi obtenue doit être environ de 2 grammes de tanin pour cent.

On place dans un appareil spécial appelé « tannomètre », 5 centimètres cubes de lessive de soude, du bioxyde de plomb, 5 centimètres cubes de la solution tannique et 2 centimètres cubes d'eau oxygénée titrée.

On verse de l'eau dans la cloche à gaz nécessaire jusqu'au zéro, on note la température et la pression. On fait réagir les différents réactifs placés dans le tannomètre. Après quinze minutes de contact et deux heures de repos, on lit le volume d'oxygène dégagé. 0,1 gr. de tanin correspond à 20 centimètres cubes d'oxygène.

C. — MÉTHODES BASÉES SUR LES PROPRIÉTÉS RÉDUCTRICES DES TANINS.

Méthodes directes volumétriques.

La méthode de MONIER (2) (1858). C'est la première méthode utilisant une solution étendue de permanganate de potassium, pour le titrage du tanin. On ajoute la solution oxydante jusqu'à ce que le liquide soit coloré en rouge par un léger excès.

On admettait à cette époque que, de toutes les substances contenues dans les matières tannantes, l'acide tannique seul s'oxydait.

La méthode primitive de LÖWENTHAL (3) (1860). Cette méthode repose sur le même principe que la précédente et utilise également une liqueur de permanganate de potassium; seulement on emploie, d'autre part, un certain volume de solution de carmin d'indigo comme indice de fin de réaction et comme limitateur d'oxydation.

La méthode de COMMAILLE (4) (1864), dans laquelle le tanin est oxydé par l'acide iodique en présence d'un peu d'acide cyanhydrique employé pour limiter convenablement l'oxydation.

On fait bouillir pendant un quart d'heure un volume connu de la solution tannique avec un volume également connu d'une solution titrée d'acide iodique employée en excès. L'iode mis en liberté disparaît. On décolore la liqueur refroidie, en l'agitant avec du charbon animal et l'on dose l'acide iodique restant, soit à l'état d'iodate d'argent, soit à l'état d'iodure d'argent. L'auteur a trouvé que 1 gramme de tanin correspond à 2,324 gr. d'acide iodique.

La méthode de PRUD'HOMME (5) (1874). Dans cette méthode,

(1) THOMPSON, *C. R.*, 1902, p. 689.

(2) MONIER, *C. R.*, 46, p. 577.

(3) LÖWENTHAL, *Journ. prakt. chem.*, 1860, p. 150.

(4) COMMAILLE, *C. R.*, 59, p. 399.

(5) PRUD'HOMME, *Ber. d. d. chem. Ges.* 1874, 7, p. 263.

on oxyde le tanin au moyen d'une solution d'hypochlorite de chaux en présence d'un peu de vert de méthyle employé comme indicateur coloré.

La méthode de A.-G. POUCHET (1) (1876). Elle repose sur l'oxydation rapide du tanin en solution étendue par le permanganate de potassium en milieu fortement alcalin et à froid. L'auteur prétend que dans ces conditions, les substances organiques diverses qui accompagnent le tanin ne réduisent pas le permanganate.

On prépare la liqueur de caméléon en diluant une solution de ce sel saturée à froid, de telle sorte que 2 centimètres cubes environ correspondent à 10 centimètres cubes de la solution tannique à 0,1 gr. % de tanin. On effectue le titrage sur 10 centimètres cubes de la solution tannique à cette teneur approximative en tanin, lesquels 10 centimètres cubes sont additionnés de 100 centimètres cubes de lessive de potasse caustique à 5° B. La fin de l'oxydation du tanin est donnée par le virage au vert émeraude de la liqueur.

On détermine le titre de la solution oxydimétrique en faisant un essai sur une solution de tanin pur à 0,1 gr. %.

D. — MÉTHODES BASÉES SUR L'ABSORPTION DES TANINS PAR LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

Méthodes directes volumétriques.

La méthode de CADET (2) (1808). Elle consiste à verser une solution renfermant un poids déterminé de gélatine parfaitement sèche dans la solution tannique, tant qu'il se forme un précipité. Comme ce point est difficile à saisir, on effectue le titrage à chaud et on utilise un colorant comme indice de fin de précipitation. La gélatine précipitée avec le tanin se rassemble et le liquide surnageant se décolore dès qu'il n'y a plus de gélatine en solution.

La méthode de WARRINGTON (3) (1847) et celle de FEHLING (4) (1853), sensiblement analogues à la précédente.

La méthode de MULLER (5) (1859). Elle utilise une solution de gélatine renfermant par litre 30,7 gr. de cette matière albuminoïde pure et 7,8 gr. d'alun; ce sel est ajouté dans le but d'activer la précipitation du tannate insoluble. Müller a trouvé qu'à 1 gramme de tanin pur correspond 0,95 gr. de gélatine.

La méthode de SCHULZE (6) (1866). Basée sur le même principe que les précédentes, elle en diffère par le fait que la solution de géla-

(1) POUCHET, *Monit. scientif.*, 1876, p. 1137.

(2) CADET, *Ann. Chim.*, 1808, 58, p. 266.

(3) WARRINGTON, *Dingl. Journ.*, 105, p. 200.

(4) FEHLING, *Dingl. Journ.*, 130, p. 53.

(5) MULLER, *Dingl. Journ.*, 151, p. 69.

(6) SCHULZE, *Dingl. Journ.*, 182, p. 155.

tine employée est saturée de chlorure d'ammonium, ainsi d'ailleurs que la solution de tanin soumise au titrage. L'addition du sel ammoniac a pour but de faciliter la formation du précipité.

La méthode de DAVIES (1) (1879); elle a beaucoup d'analogie avec celle de CADET.

La méthode de COLLIN et BENOIST (2) (1888). Ses auteurs considéraient que la formation et la décantation du précipité formé par la gélatine et le tanin varient en netteté et en rapidité selon la température et le degré calcaire du milieu dans lequel s'effectue l'opération. C'est pourquoi leur méthode utilise une solution de gélatine, clarifiée par ébullition en présence d'un peu de blanc d'œuf et légèrement alcalinisée par la soude caustique, et une solution d'acétate de calcium pur. Les deux solutions sont additionnées d'un peu de biiodure de mercure dissous dans l'iodure de potassium pour éviter toute fermentation et altération. Les solutions sont mélangées seulement au moment du dosage qui s'effectue vers 75° C., la solution tannique étant placée dans une burette graduée au $\frac{1}{100}$. On emploie comme indicateur le bleu de méthylène ou le bleu NICHOLSON, suivant les tanins mis en jeu.

Les auteurs prétendaient que la concentration des solutions tanniques peut varier du simple au quadruple sans amener de variations dans les résultats et que la présence de sels minéraux et d'acide gallique, cet acide dans la proportion de 5 à 1 par rapport au tanin en présence, ne modifie pas les résultats.

La méthode d'AGLOT (3) (1898), basée sur les mêmes principes que la méthode précédente.

La méthode de LLOYD BALDERSTON (4) (1917), employée pour l'estimation sommaire de la teneur en tanin de matières premières supposées tannifères. Elle s'applique ainsi :

On introduit 5 grammes de l'échantillon finement pulvérisé dans 250 centimètres cubes d'eau et l'on fait bouillir pendant 10 minutes; on complète le volume à 500 centimètres cubes avec de l'eau. On filtre sur papier avec un peu de kaolin, pour obtenir un liquide limpide. Enfin, on laisse tomber une seule goutte du filtrat dans une éprouvette contenant 3 à 5 centimètres cubes de solution de gélatine salée renfermant 0,5 gr. de gélatine et 5 grammes de sel marin pour 100 centimètres cubes. S'il se produit un trouble distinct, la matière essayée contient au moins 10 % de tanin. S'il faut 2 ou 3 gouttes pour provoquer le trouble, la quantité de tanin est d'environ 5 à 10 %.

Ce procédé sommaire peut être fait sur place, par exemple dans les colonies, pour trier des matières destinées à être étudiées d'une manière plus approfondie.

(1) DAVIES, *Pharm. Journ.*, 9, p. 230.

(2) COLLIN et BENOIST, *Monit. scientif.*, 1888, 2, p. 364.

(3) AGLOT, *Zeitschr. f. angew. Chem.*, 11, p. 193.

(4) LLOYD BALDERSTON, *Journ. amer. Leath. Trad. Chem.*, 1917, p. 59.

Méthodes directes pondérales.

La méthode de George BIGGIN (1) (1800). Elle consistait à précipiter le tanin en solution par de la gélatine dont l'augmentation de poids correspondait au tanin absorbé.

La méthode de DAVY (2) (1804), reposant sur le même principe que celle de BIGGIN. 100 centimètres cubes de la solution tannique à 0,6 % de tanin environ, sont portés à une douce chaleur dans un vase de Bohême, et l'on ajoute goutte à goutte, en agitant, une solution de gélatine pure à 1,5 gr. à 2 gr. %.

Quand le précipité très abondant paraît cesser de se produire, on porte à l'ébullition pour le rassembler, on le laisse déposer et on ajoute avec précaution quelques gouttes de liqueur de gélatine, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus le moindre trouble, et en ayant soin de porter le mélange à l'ébullition après chaque addition. On filtre. Le précipité est lavé à l'eau tiède, séché à 100° C. et pesé. Du nombre de centimètres cubes de solution de gélatine employée, on déduit le poids de cette substance contenu dans le précipité. La différence représente le poids du tanin précipité par la gélatine et contenu dans le volume de liqueur employé.

La méthode de BELL-STEPHENS (3) (1826). Elle substituait l'emploi de morceaux de peau refendue à celui de la gélatine. L'augmentation de poids de la matière protéique utilisée correspondait au poids du tanin absorbé.

La méthode de LIPOWITZ (4) (1861). Elle consistait à précipiter le tanin avec de la colle de poisson; d'après l'auteur, 1 gramme de cette substance desséchée sur l'acide sulfurique, précipite exactement 0,65 gr. de tanin.

La méthode de GRENET (5) (1881). Par cette méthode on utilise encore une solution de gélatine, mais dans le but d'activer la précipitation du tannate insoluble, on additionne la solution de gélatine d'une certaine proportion de chlorure de sodium.

La méthode d'Aimé GIRARD (6) (1882), employée pour doser les matières astringentes contenues dans les vins. On utilisait des cordes de violon non polies à l'huile; on les reverdissait, on les mettait en contact pendant 24 à 48 heures avec la solution astringente. On rinçait et mettait sécher. L'augmentation de poids de la corde de violon, dont on dosait l'eau d'autre part, correspondait au tanin fixé.

La méthode de MARQUIS (7) (1883) basée sur la précipitation du tanin par la gélatine.

La méthode de PERRET (8) (1884). Cette méthode très approxi-

(1) BIGGIN, *Scherers Journ.*, 1800, 5, p. 46.

(2) DAVY, *Trans. Phil. Soc.*, 1803, p. 233.

(3) BELL-STEPHENS, *Dinglers Journ.*, 1826, 20, p. 168.

(4) LIPOWITZ, *Jahresb. Forst. Chem.*, 1861, p. 624.

(5) GRENET, *Le dosage du tanin*, Arras, 1881.

(6) Aimé GIRARD, *C. R.*, 1882, 95, p. 185.

(7) MARQUIS, *Pharm. Zeitschr. Russl.*, 1883, p. 641.

(8) PERRET, *Bull. Soc. chim.*, 1884, 41, p. 22.

mative, consistait à coaguler à 70° C. le tanin au moyen d'une solution à 20 % d'albumine d'œuf et d'une solution de sulfate d'alumine à 10 %. On portait ensuite à l'ébullition, puis on filtrait le coagulum, on le lavait, et on le desséchait à poids constant. On avait le chiffre de tanin en déduisant de ce poids sec, les quantités d'albumine et de sel d'aluminium correspondant au volume des deux solutions employées.

La méthode de FLEURY (1) (1892). Elle utilisait l'albumine qu'on préparait avec du blanc d'œuf coagulé dans l'eau bouillante, séché à température modérée et pilé finement au mortier. La poudre ainsi obtenue était alors lavée à l'eau alcoolisée à 10 %, elle était très légèrement acidulée au moyen de l'acide tartrique et finalement séchée en vue de sa conservation.

Le dosage du tanin s'effectuait avec un poids connu d'albumine égal à 7 ou 8 fois le poids présumé de tanin. On laissait l'absorption s'effectuer pendant 48 heures, en agitant fréquemment. On filtrait et lavait à l'eau alcoolisée, puis on desséchait à 100° C. On déterminait d'autre part la teneur en eau de l'albumine. Un calcul simple permettait alors de déterminer la richesse tannique de l'échantillon analysé.

Cette méthode ne convient pas pour le dosage du tanin de la noix de galle, tanin dont l'absorption par l'albumine dans les conditions de l'essai est excessivement longue.

FLEURY prétendait que l'acide gallique n'est pas absorbé.

La méthode d'HERRENSCHMIDT (2) (1907). Dans cette méthode, les tanins sont absorbés par de la peau en tripe coupée en morceaux rectangulaires, préalablement pesés et dont on détermine en outre la teneur en eau. La détannisation de la solution tannique dure 14 heures et s'effectue en 3 fois, les derniers morceaux de peau devant absorber les dernières traces de tanin. L'opération terminée, les morceaux de peau sont desséchés et pesés à la balance hydrostatique. Une simple soustraction donne le poids du tanin absorbé. On détermine d'autre part la teneur en non-tanins, par évaporation d'un volume connu de la liqueur détannisée et dessiccation du résidu à poids constant.

La méthode de J.-A. WILSON et E.-J. KERN (3) (1920). Elle est basée sur la conception suivant laquelle le nom de « tanin » est réservé à la portion de matières solubles à l'eau contenues dans certains végétaux, précipitant la gélatine salée et formant avec la fibre dermique une combinaison résistant à l'eau.

L'absorption du tanin est effectuée au moyen d'un poids déterminé de poudre de peau. Cette poudre de peau est ensuite soumise à un lavage méthodique et complet pour la débarrasser des non-tanins dont elle est imprégnée; elle est alors séchée à poids constant. L'augmentation de poids de la poudre de peau correspond au tanin irréversible contenu dans le volume de solution utilisé.

(1) FLEURY, *Journ. Pharm. Chimie.*, 1892, 25, p. 499.

(2) HERRENSCHMIDT, *Collegium*, 1907, p. 67 et 74.

(3) WILSON et KERN, *Journ. Soc. Leath. Trad. Chem.*, 1920, p. 129.

Méthodes indirectes pondérales.

La méthode de HAMMER (1) (1860). Elle consistait à extraire le tanin en solution au moyen de la poudre de peau. On déterminait, à l'aide d'un aréomètre, la densité de la solution avant et après absorption du tanin. Une table spéciale, établie par HAMMER, permettait de calculer la richesse tannique d'après la différence de densité observée.

La méthode de MUNTZ et RAMSPACHER (2) (1874). Ses auteurs utilisaient une peau épilée, fraîche, tendue sur une espèce de petit tambour en zinc. La solution tannique, filtrant au travers de la peau et sous une certaine pression, passait absolument limpide et pour ainsi dire incolore. On évaporait des volumes égaux de la solution filtrée et non filtrée. La différence entre les poids des résidus secs, rapportée à cent parties de la matière tannante ou de l'extrait, donnait la teneur en tanin de l'échantillon.

La méthode de SIMAND et WEISS (3) (1886), basée comme la méthode de HAMMER sur l'emploi de la poudre de peau pour absorber le tanin. La poudre de peau était ajoutée en 3 fois. Après chaque addition, on laissait en contact plusieurs heures et on agitait fréquemment. Au total, la détannisation durait plus de 24 heures. Au bout de ce temps, on filtrait sur papier et évaporait 100 centimètres cubes du filtrat limpide. Le résidu était formé des matières non tannantes solubles. On évaporait, d'autre part, 100 centimètres cubes de la solution primitive, après l'avoir filtrée. La différence de poids entre les deux résidus secs, donnait la teneur en matières tannantes absorbées par la poudre de peau.

Cette méthode, d'abord appliquée aux extraits tannants seulement, a été recommandée par ses auteurs en collaboration avec EITNER et MEERKATZ aux matières tannantes solides.

En 1887, PROCTER (4), dans le but de rendre la méthode plus rapide, imagina pour effectuer la détannisation l'emploi d'un filtre cylindrique garni de poudre de peau. Cet appareil devint, à la suite de diverses modifications de forme et de dimensions, le filtre-cloche encore très employé à l'heure actuelle, particulièrement dans l'Europe Centrale.

La méthode du Dr YOCUM (5) (1894). Elle rappelle le procédé de SIMAND et WEISS, mais la poudre de peau employée était préalablement traitée par une solution d'alun de chrome, puis lavée. L'état humide de la poudre de peau et la faible concentration de la solution tannique employée, permettaient de réduire considérablement la durée de contact des deux réactifs, qui n'était plus que d'une demi-heure. On utilisait pour cette opération une agitation mécanique vigoureuse.

(1) HAMMER, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1860, 81, p. 156.

(2) MUNTZ et RAMSPACHER, *C. R.*, 1874, 79, p. 380.

(3) SIMAND et WEISS, *Der Gerber*, 1886, 12, p. 26.

(4) PROCTER, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1887, p. 94.

(5) YOCUM, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1894, p. 494.

C'est la méthode qui a servi de base à la méthode officielle de l'Association américaine des chimistes du cuir, ainsi qu'à la méthode officielle de la Société internationale des chimistes des industries du cuir. Dans cette dernière méthode, on substitue à l'alun de chrome une liqueur basique de chlorure chromique, pour le traitement de la poudre de peau.

La méthode de NIERENSTEIN, KÖRNER et WEBSTER (1) (1903), dans laquelle la poudre de peau, employée pour la détannisation des solutions tanniques, était remplacée par la caséine dégraissée à l'éther, les autres déterminations restant les mêmes que dans la méthode officielle.

Les auteurs avaient vérifié que la caséine, dans les conditions expérimentales, n'absorbe ni l'acide gallique, ni le glucose. Leur méthode s'appliquait mieux aux matières premières qu'aux extraits tannants, ces derniers pouvant contenir de l'alumine dont l'action solubilisante vis-à-vis de la caséine a été démontrée.

La méthode de J. ALLEMAND (2) (1906). Elle était basée, comme la méthode de HAMMER, sur la densimétrie de la solution tannique, avant et après absorption du tanin au moyen de la poudre de peau; celle-ci était formolée en vue de sa conservation à l'état humide.

E. — MÉTHODES MIXTES (COMBINAISON DES MÉTHODES APPARTENANT AUX GROUPES PRÉCÉDENTS).

Méthodes directes volumétriques.

La méthode de GRASSI (3) (1874), applicable au dosage du tanin dans les vins. Selon ce procédé, la solution renfermant le tanin est additionnée d'alcool, puis traitée par une solution de baryte. On ajoute alors une solution saturée de chlorure d'ammonium ou de nitrate d'ammonium et l'on chauffe.

Dans ces conditions, il se forme un précipité de tannate de baryum insoluble, qui dépose facilement par refroidissement. On le sépare par filtration, puis après l'avoir décomposé par l'acide sulfurique, on dose le tanin avec une solution de permanganate.

La méthode de CARPENI (4) (1875). Elle consiste à engager le tanin pur, à l'exclusion de l'acide gallique et des diverses autres impuretés des matières tannantes commerciales (matières colorantes, glucose, etc.) dans une combinaison relativement stable avec l'acétate de zinc ammoniacal et à doser ensuite le tanin dans cette combinaison, au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potassium. La précipitation du tanin par l'acétate de zinc ammoniacal s'effectue vers l'ébullition et le lavage du tannate de zinc obtenu se fait à l'eau chaude.

(1) NIERENSTEIN, KÖRNER et WEBSTER, *Collegium*, 1911, p. 80.

(2) ALLEMAND, *Bull. Synd. gén.*, 1906, p. 99.

(3) GRASSI, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1874, 13, p. 243.

(4) CARPENI, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1875, 14, p. 822.

La méthode de P. SISLEY (1) (1893). Basée sur le même principe que la méthode de CARPENI, elle comporte également la séparation du tanin d'avec ses impuretés ordinaires par combinaison avec l'acétate de zinc ammoniacal et le titrage du tanin au moyen d'une liqueur titrée de permanganate. La particularité du procédé réside dans le fait que la précipitation du tanin se fait à froid, ainsi que le lavage du précipité; le titrage est effectué en présence de carmin d'indigo comme dans la méthode de LÖWENTHAL.

Méthodes indirectes volumétriques.

La méthode de MONIER (2) (1858). C'est plutôt une modification de la méthode déjà décrite de cet auteur, modification dans laquelle on tient compte de ce que le permanganate de potasse réagit non seulement sur le tanin proprement dit, mais aussi sur les impuretés qui l'accompagnent généralement dans les produits commerciaux.

Après avoir déterminé le volume de solution de permanganate nécessaire pour oxyder un volume connu de la solution tannique, on répète l'essai sur la liqueur débarrassée du tanin. L'élimination de celui-ci se fait au moyen d'une solution d'albumine que l'on coagule ensuite par la chaleur. On sépare alors la solution détannée par filtration.

La différence entre les volumes de solution oxydimétrique employés, correspond à la quantité de permanganate ayant réagi vis-à-vis du tanin dans le premier titrage.

La méthode de NEUBAUER (3) (1871). Dans cette méthode, on utilise une liqueur de permanganate de potasse repérée sur 10 ou 20 centimètres cubes de solution de tanin pur à 2 grammes %, en présence de carmin d'indigo. La solution de celui-ci est elle-même titrée au préalable par rapport à la solution de caméléon.

On effectue dans des conditions semblables avec cette liqueur oxydimétrique, un titrage sur 10 ou 20 centimètres cubes de la solution tannique à analyser, ce qui permet de calculer le nombre de centimètres cubes de permanganate correspondant à la somme des tanins proprement dits et des substances réductrices qui l'accompagnent ordinairement.

Dans un deuxième essai, on élimine le tanin par absorption au moyen du noir animal pur et lavé, dans 10 ou 20 centimètres cubes de la solution tannique. On filtre et sur la solution filtrée, on fait un nouveau titrage qui correspond aux composés réducteurs autres que le tanin.

Par différence des deux résultats, on a le nombre de centimètres cubes correspondant au tanin pour le volume de solution utilisé.

(1) SISLEY, *Bull. Soc. chim.*, 1893, p. 755.

(2) MONIER, *C. R.*, 1858, 46, p. 577.

(3) NEUBAUER, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1871, 10, p. 1.

La méthode d'ALLEN (1) (1874), sensiblement analogue à la précédente.

La méthode de SCHMIDT (2) (1875). C'est une modification de la méthode de PRIBRAM.

On prépare une solution d'acétate de plomb dans un mélange à parties égales d'alcool et d'eau. On détermine sa correspondance en tanin au moyen d'une solution de tanin pur à 1 %, faite également dans un mélange d'alcool et eau. On fait le titrage à la température de 60° C., en employant l'iodure de potassium comme indicateur.

Un volume connu de la solution tannique à analyser est évaporé à sec; il est repris ensuite par un mélange d'eau et d'alcool et la solution ainsi obtenue est divisée en deux parties. L'une d'elles est titrée directement par la liqueur d'acétate de plomb, l'autre est traitée par le charbon animal, pour éliminer le tanin et titrée après filtration, avec la même solution.

La différence entre les deux résultats, donne le volume de liqueur plombique correspondant au tanin contenu dans la moitié du volume de solution tannique employé.

La méthode de F. JEAN (3) (1876). Elle repose sur l'observation suivante : en présence de carbonate de soude, une solution d'iode dans l'iodure de potassium est absorbée proportionnellement à la quantité de tanin mise en présence.

La solution d'iode dans l'iodure de potassium employée, renferme 4 grammes d'iode par litre. On établit son titre exact avec une solution de tanin pur à 0,1 gr. %, dont on mesure 10 centimètres cubes. On ajoute 2 centimètres cubes d'une lessive alcaline contenant 25 % de carbonate de soude cristallisé. On verse la solution d'iode à l'aide d'une burette graduée, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, portée sur une feuille de papier amidonné, y produise une légère tache violacée. Le titre ainsi obtenu, doit être corrigé. Il faut retrancher, en effet, du nombre de centimètres cubes de solution d'iode trouvé, le volume de cette solution nécessaire pour avoir la coloration sur le papier amidonné, en l'absence de tanin. On fait donc un essai à blanc dans lequel on remplace les 10 centimètres cubes de solution de tanin pur, par 10 centimètres cubes d'eau distillée.

On opère sur la solution tannique à essayer comme sur la solution de tanin pur. La solution pour le titrage doit renfermer environ 0,1 gr. de tanin pour cent.

Cependant, l'iode étant absorbé également par l'acide gallique, il est nécessaire, dans le cas des dosages exacts, de faire un titrage supplémentaire sur la liqueur débarrassée de son tanin par absorption au moyen de la poudre de peau. Il ne reste plus alors qu'à faire la différence entre les deux résultats pour avoir le volume de la solution d'iode correspondant au tanin.

(1) ALLEN, *Chem. News*, 1874, 29, p. 129.

(2) SCHMIDT, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1875, 13, p. 204.

(3) F. JEAN, *Bull. Soc. chim.*, 1876, 25, p. 511.

La dernière méthode de LÖWENTHAL (1) (1881). Elle conserve le principe de la méthode de NEUBAUER au point de vue de l'évaluation du tanin et des non-tanins par la solution de permanganate en présence de carmin d'indigo, mais l'auteur substitue la poudre de peau au noir animal pour l'élimination du tanin.

Avant de s'arrêter à l'emploi de la poudre de peau, LÖWENTHAL avait d'abord préconisé l'emploi d'une solution de gélatine renfermant une forte proportion de sel marin.

La méthode de MUSSET (2) (1884), qui repose sur ce principe que, dans les conditions de l'essai, l'iode réagit sur les différents composés qui accompagnent le tanin dans ses solutions, absolument de la même façon qu'il réagit sur le tanin lui-même.

On opère simultanément sur la solution tannique à 0,1 % de tanin environ et sur la solution débarrassée de son tanin par filtration après traitement pendant 24 heures avec de l'oxyde de zinc (4 à 5 grammes d'oxyde de zinc pour 300 centimètres cubes de solution tannique).

On ajoute à 100 centimètres cubes des deux liqueurs placés dans des flacons de 150 centimètres cubes, 20 centimètres cubes de solution déci-normale d'iode, on remplit les flacons avec de l'eau et on laisse au repos pendant la nuit. Le lendemain, on titre l'iode en excès, avec une solution déci-normale d'hyposulfite de sodium. La différence entre les deux titrages correspond à l'iode ayant réagi sur le tanin contenu dans 100 centimètres cubes de solution.

Un titrage direct, fait sur 100 centimètres cubes d'une solution de tanin pur à 0,1 gr. %, donne la correspondance en tanin de la liqueur d'iode.

La méthode de DREAPER (3) (1893), utilisée pour l'analyse des extraits employés en teinture.

Dans ce procédé, on précipite l'acide tannique et l'acide gallique par une solution ammoniacale de sulfate de cuivre et l'on ajoute du carbonate de baryum qui neutralise l'acide sulfurique du sulfate de cuivre, acide déplacé à la faveur de l'alcalinité du milieu. Dans ces conditions, le précipité obtenu s'agglomère rapidement et dépose d'autant mieux que l'on commence l'opération à une température de 90° C. On utilise comme indice de fin de précipitation le ferrocyanure de potassium.

On répète le titrage sur la liqueur débarrassée de l'acide tannique, en filtrant après précipitation au moyen d'une solution de gélatine fortement salée et additionnée d'une petite quantité d'acide sulfurique. La différence entre les deux résultats correspond à l'acide tannique.

La méthode de Léo VIGNON (4) (1898), basée sur le principe suivant : dans une solution aqueuse de tanin, cette substance, à l'exclusion des autres corps qui l'accompagnent d'ordinaire (acide

(1) LÖWENTHAL, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1877, 16, p. 33, p. 201; 1881, 20, p. 91

(2) MUSSET, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1884, 20, p. 584.

(3) DREAPER, *Monit. scientif.*, 1894, p. 111.

(4) VIGNON, *C. R.*, 1898, 127, p. 369.

gallique, glucose, etc...), est absorbée en totalité par la soie décreusée.

5 grammes de cette matière sont placés dans un poudrier émeri de 250 centimètres cubes, avec 100 centimètres cubes de solution tannique contenant environ 0,1 gr. de tanin. On laisse en contact pendant 5 heures, en maintenant une température de 50° C. et en agitant de temps à autre. On ramène ensuite à la température ordinaire.

Le pourcentage en tanin peut alors être déterminé : soit par pesée directe de la soie lavée et séchée, ce qui est délicat en raison de l'augmentation très faible de poids que subit la soie après absorption du tanin, soit par pesée des résidus secs correspondant à la solution tannique, avant et après absorption du tanin; ou mieux, par titrage au permanganate de potassium en présence d'indigo, suivant les prescriptions de SISLEY, en opérant, d'une part, sur la solution primitive et, d'autre part, sur la solution débarrassée de son tanin.

Le procédé de F. BELTZER (1) (1902). L'auteur prétendait doser d'une part, le tanin total en solution, d'autre part, le tanin assimilable.

On procédait densimétriquement. On utilisait un aréomètre spécial, divisé en 1/100 de degré Baumé et contenant dans sa chambre un thermomètre divisé en degrés centigrades allant de 5 à 40. Cet aréomètre marquait 0° dans l'eau distillée à 18° C.

On dressait alors deux tables de densités : 1° une table des densités de l'eau distillée pure aux diverses températures, 2° une table des densités de solutions titrées de tanin pur à l'éther, dont les teneurs variaient de 1 à 20 grammes par litre. On opérait à 18° C. et si, pendant les observations, la température variait un peu, on opérait les corrections nécessaires à l'aide de la table des densités de l'eau distillée.

Pour déterminer la teneur totale en tanin d'un extrait tannant, on prenait la densité d'une solution renfermant environ 35 grammes d'extrait à 25° B. par litre, puis on précipitait ce que BELTZER appelait le tanin total, en faisant bouillir un volume connu de solution avec de l'oxyde de zinc; on filtrait pour séparer le précipité, on faisait refroidir et complétait au volume initial. On reprenait alors la densité. La différence trouvée entre les deux densités, permettait à l'aide des tables, de calculer le pourcentage en tanin de l'échantillon.

Pour avoir le tanin assimilable, on opérait de la même façon, mais on remplaçait l'oxyde de zinc par des lamelles minces de flanc de bœuf épilé à l'échauffe, rincées et essorées à la presse. On laissait en contact jusqu'à ce que la densité devint constante, ce qui nécessitait en moyenne deux ou trois jours.

La méthode de FELDMANN (2) (1903). Basée sur les mêmes principes que la méthode de NEUBAUER, elle utilise également le charbon

(1) BELTZER, *Monit. scientif.*, 1902, p. 282.

(2) FELDMANN, *Pharm. Zeitschr.*, 1903, p. 55.

animal comme agent d'absorption du tanin; la liqueur oxydimétrique est constituée par une solution titrée d'hypochlorite de chaux.

La méthode de PARKER et PAYNE (1) (1904). Elle est basée sur la neutralisation des solutions tanniques par l'eau de chaux titrée, avant et après précipitation du tanin au moyen de la gélatine peptonisée et neutre.

200 centimètres cubes de solution tannique à 0,4 gr. de tanin % sont additionnés de 300 centimètres cubes d'eau de chaux N/5, dans un flacon bouchant bien. Le tout est agité pendant quelques minutes et mis reposer pendant 4 heures. Au bout de ce temps, on filtre 100 centimètres cubes et titre l'excès d'eau de chaux en présence de phénolphthaléine. On peut calculer ainsi la quantité d'eau de chaux absorbée par 100 centimètres cubes de solution tannique. On la rapporte à 100 grammes de matière tannante.

La détermination est ensuite répétée sur la solution tannique, après absorption du tanin au moyen d'une solution de gélatine peptonisée, neutre à la phénolphthaléine et à laquelle, au moment de l'essai, on ajoute un volume déterminé d'acide acétique N/5. On sépare par filtration le précipité formé. On traite 200 centimètres cubes de la liqueur filtrée claire, par 200 centimètres cubes d'eau de chaux N/5, on agite, laisse reposer une heure et dose l'excès d'eau de chaux, en tenant compte du volume d'acide acétique N/5 ajouté. Le chiffre trouvé et rapporté à 100 grammes de matière tannante, déduit du premier résultat obtenu, donne le pourcentage en tanin de l'échantillon.

La méthode de F.-T. LEE (2) (1919), basée sur l'absorption de l'iode par le tanin, ainsi que par les non-tanins.

On traite la solution tannique par un volume excédent de solution d'iode N/50; l'excès d'iode est titré par l'hyposulfite de soude en présence d'empois d'amidon. Les non-tanins étant oxydés au même titre que les tanins, on les évalue par un titrage iodométrique, sur un nouveau volume de solution tannique préalablement débarrassé du tanin, par traitement à la poudre de peau.

La différence entre les deux titrages correspond à l'iode absorbé par le tanin. La correspondance de la liqueur d'iode en tanin est fixée par titrage direct d'une solution de tanin pur et sec.

F. — MÉTHODES SPÉCIALES N'APPARTENANT A AUCUN DES GROUPES PRÉCÉDENTS.

Méthode directe.

La méthode colorimétrique de WILDENSTEIN (3) (1883), qui repose sur la coloration que prennent les bandes de papier imprégnées de citrate de fer, lorsqu'on les plonge dans un liquide contenant du tanin en dissolution.

(1) PARKER et PAYNE, *Bull. Synd. gén.*, 1904, p. 412.

(2) LEE, *Journ. Amer. Leat. Chem. Assoc.*, 1919, p. 114.

(3) WILDENSTEIN, *Zeitschr. analyt. Chem.*, 1883, 2, p. 137.

Méthodes indirectes.

La méthode polariscopique d'HOPPENSTEDT (1) (1907), basée sur le raisonnement suivant :

Si un sel capable de précipiter intégralement le tanin et possédant une activité optique déterminée, est employé en quantité connue et en excès, pour précipiter le tanin en solution dans un volume également connu, la solution filtrée, renfermant l'excès de sel, présentera un pouvoir rotatoire dont l'abaissement, mesurable au polarimètre, est fonction du poids de tanin précipité.

L'auteur a choisi, pour précipiter le tanin un alcaloïde, la cinchonine.

50 centimètres cubes de solution à 1 % de sulfate de cinchonine placés dans un becher, sont additionnés, en remuant, de 50 centimètres cubes de la solution tannique à une concentration de 0,4 % de tanin environ. On mélange en présence du précipité formé et l'on filtre. Une portion du filtrat est examiné au polarimètre.

D'autre part, 50 centimètres cubes de la solution de sulfate de cinchonine sont additionnés de 50 centimètres cubes d'eau distillée et la solution obtenue est examinée de la même façon.

La différence de pouvoir rotatoire observée correspond à l'abaissement de l'activité optique de la solution de cinchonine, sous l'influence du tanin considéré.

L'essai fait à partir d'une solution à 0,4 % de tanin « Merck », pur et sec, permet de chiffrer en milligrammes de tanin cet abaissement du pouvoir rotatoire. Il est alors possible de rapporter en tanin pur pour cent les observations polarimétriques concernant les solutions de n'importe quelle matière tannante ou extrait.

Antérieurement, en 1898, WOOD-SMITH et REVIS (2) avaient imaginé la première méthode polariscopique.

La méthode réfractométrique de ZWICK (3) (1908), étudiée par FALCIOLI et CORRIDI (4) (1910). Basée sur le fait qu'une solution, dans laquelle on a éliminé le tanin, subit une diminution marquée de son pouvoir de réfraction; elle donne des résultats d'une certaine approximation, si l'on emploie le réfractomètre à immersion de ZEISS. Cet instrument d'optique permet en effet d'apprécier exactement les dixièmes de division de l'échelle et, avec un peu moins de certitude, les centièmes.

La solution tannique, d'une concentration correspondant à 10-15 grammes d'extrait au litre, doit être très soigneusement filtrée à la bougie poreuse. Elle est examinée avant et après détannisation; celle-ci est effectuée par la poudre de peau, selon la méthode au filtre-cloche de PROCTER.

La méthode électrolytique de G. METZGÈS (5) (1908), basée sur

(1) HOPPENSTEDT, *Collegium*, 1907, p. 279.

(2) WOOD-SMITH et REVIS, *The Analyst*, 1898, 23, p. 33.

(3) ZWICK, *Collegium*, 1908, p. 281.

(4) FALCIOLI et CORRIDI, *Collegium*, 1910, p. 23.

(5) METZGÈS, *Collegium*, 1908, p. 259.

le fait que les solutions tanniques soumises à l'électrolyse, dans certaines conditions, sont précipitées.

On emploie un courant de 110 volts avec accouplement de 4 lampes de 16 bougies. Ce courant est transformé en courant alternatif à longues phases par un alternateur tournant au moyen d'une petite turbine à moteur. L'une des électrodes est formée par une capsule en aluminium de 100 millimètres de diamètre et 250 centimètres cubes de capacité, l'autre électrode, également en aluminium est constituée par un disque percé de trous, de 60 millimètres de diamètre.

On introduit 100 à 120 centimètres cubes de solution tannique renfermant environ 0,4 gr. % de tanin dans la capsule d'aluminium, on enfonce le disque dans le liquide; on agite souvent pendant l'électrolyse. Au bout d'une demi-heure, tout le tanin est précipité. On filtre et évapore 50 centimètres cubes des non-tanins obtenus. Le résidu sec correspondant et soustrait du résidu sec de la solution primitive filtrée, donne le tanin pour le volume de solution considéré.

En 1906, BAUM (1) dosait déjà le tanin par électrolyse de la solution avec des électrodes d'aluminium.

(1) BAUM, *Collegium*, 1906.

CHAPITRE III

PARTIE EXPÉRIMENTALE PERSONNELLE

Ainsi que je l'ai exposé dans le chapitre premier du présent travail, la méthode officielle de dosage du tanin dite « Shake-méthod » est essentiellement une méthode conventionnelle dans laquelle les conventions sont, obligatoirement, extrêmement nombreuses et très strictes. Il en résulte que le respect de ces conventions est rarement aussi rigoureux qu'il devrait l'être lorsque l'analyse d'une même liqueur tannique est effectuée par des opérateurs différents, dans des laboratoires différents, alors même qu'ils travaillent avec une même poudre de peau. Il n'est pas rare, dans ces conditions, d'observer des écarts importants dans les titres en tanin ainsi obtenus. D'ailleurs, le mode opératoire à mettre en jeu est long, la manipulation de la poudre de peau pendant l'analyse est compliquée et une partie des erreurs est engendrée par cette complication. Il est donc intéressant, par principe, d'essayer de simplifier, dans toute la mesure possible, le mode opératoire prescrit par la Société internationale des chimistes des industries du cuir. C'est un des points que j'ai étudiés et que j'exposerai dans la suite.

Une autre difficulté, très grave, se présente lorsqu'une même analyse, effectuée par un même opérateur, travaillant dans un même laboratoire, est pratiquée avec deux poudres de peau non identiques.

En fait, jusqu'à ce jour, la fourniture de la poudre de peau, à tous les chimistes de la Société internationale, est effectuée par un seul fabricant Américain. Les livraisons sont faites par lots d'importance variable et, jusqu'à ces derniers temps, aucune vérification sérieuse n'avait été faite sur la régularité de cette fourniture. Des difficultés extrêmement grandes pour les transactions commerciales se sont manifestées depuis quelque temps : certains lots consécutifs, utilisés par un même chimiste, dans des conditions rigoureusement identiques, donnaient des différences atteignant jusqu'à 2 % pour des extraits tanniques commerciaux.

En collaboration avec M. MEUNIER et M. CHAMBARD, nous avons pu démontrer que ces variations dans le pouvoir absorbant de la poudre de peau étaient dues à son état de minéralisation et, par conséquent, à la valeur du pH qui lui correspond. Nous avons

ainsi été amenés à imposer la fourniture d'une poudre de peau parfaitement déminéralisée ne renfermant ni anions ni cations et par conséquent, à un état correspondant à son point iso-électrique. Dans ces conditions, le pouvoir absorbant restera évidemment constant d'une fourniture à l'autre.

Dans le présent chapitre, j'étudierai :

1^o La variation du pouvoir absorbant de la poudre de peau et, comme conséquence, la préparation de la poudre de peau iso-électrique;

2^o Les simplifications qu'il m'a été possible d'apporter au mode opératoire de la « Shake-method », simplifications que je me réserve d'ailleurs de proposer à un prochain congrès de la Société internationale des chimistes des industries du cuir.

I. — LES VARIATIONS DU POUVOIR ABSORBANT DE LA POUDRE DE PEAU

Les lots de poudres de peau mis sur le marché par l'unique fournisseur des membres de la Société internationale des chimistes des industries du cuir présentaient, ainsi que je l'ai indiqué précédemment, des différences, parfois assez accusées, de pouvoir absorbant.

Pour donner une idée de la valeur de ces différences, je résume ci-dessous, dans un tableau dû au D^r E. SCHELL, quelques résultats comparatifs publiés en leur temps par la Commission de contrôle de la poudre de peau (1).

Le contrôle que cette commission effectuait comportait, entre autres essais, le dosage des non-tanins sur un extrait liquide de châtaignier; la détermination était faite à la fois avec la poudre de peau du nouveau lot et la poudre de peau du lot à remplacer.

Pour que la valeur comparative des résultats correspondant à un certain nombre de lots successifs, soit plus marquée, le D^r SCHELL a mis, d'autre part, ces résultats en relation coordonnée, prenant comme type le lot B. 2 et portant conventionnellement à 10 % le chiffre de non-tanins trouvé avec cette poudre de peau.

Ce sont ces deux formes de résultats que j'expose parallèlement ci-dessous.

TABLEAU 1.

EXTRAITS	NON-TANINS TROUVÉS					NON-TANINS EN RELATION coordonnée				
	B. 2	B. 3	B. 4	B. 5	B. 6	B. 2	B. 3	B. 4	B. 5	B. 6
Châtaignier liquide n° 1..	8,4	8,4	10,4	13,8	13,7	10	10	10,4	9,1	9
— 2..	»	10	10,4	13,8	13,7	»	10	10,4	9,1	9
— 3..	»	»	15,7	13,8	13,7	»	»	10,4	9,1	9
— 3..	»	»	»	13,8	13,7	»	»	»	9,1	9

(1) D^r SCHELL, *Cuir technique*, 1920, p. 292.

Je compléterai cet exposé comparatif en ajoutant les résultats de mes essais sur les différentes poudres de peau qui se sont succédé depuis 1922 jusqu'à ce jour.

Je ferai remarquer que, n'ayant pu raccorder les chiffres ci-dessous aux précédents pour la raison que je n'ai pas de résultats comparatifs entre une des poudres de peau des lots B. 2 à B. 6 et la poudre de peau B. 8 que j'ai prise comme terme de comparaison, les chiffres déduits de la mise en relation coordonnée de mes résultats ne pourraient être comparés aux chiffres ci-dessus, qu'au seul cas où la poudre de peau B. 8 correspondrait exactement aux poudres de peau B. 2 et B. 3.

Or, malgré que ceci n'ait pas été démontré, on a longtemps considéré la poudre de peau B. 8 comme un type, comparativement auquel d'ailleurs la Commission de la poudre de peau s'est reportée pour le contrôle des lots B. 9, B. 11 et B. 12.

TABLEAU 2.

EXTRAITS	NON-TANINS TROUVÉS					NON-TANINS EN RELATION coordonnée				
	B. 8	B. 9	B. 11	B. 12	B. 13	B. 8	B. 9	B. 11	B. 12	B. 13
Châtaignier sec n° 4....	18,5	»	19,3	»	»	10	»	10,43	»	»
Châtaignier liquide n° 5..	12,4	»	12,87	»	»	10	»	10,4	»	»
—	5..	12,41	»	12,95	»	10	»	10,43	»	»
—	5..	12,45	13,18	»	»	10	10,58	10,55	»	»
—	6..	8,08	»	8,53	7,7	10	»	10,55	9,53	»
—	7..	»	»	»	6,9 7,2	»	»	»	9,53	9,95

J'ai également vérifié le pouvoir absorbant des différents lots de poudre de peau vis-à-vis d'extraits de Quebracho solubles à chaud et d'extraits de Quebracho solubles à froid.

J'ai obtenu les résultats suivants :

TABLEAU 3.

EXTRAITS	NON-TANINS TROUVÉS					NON-TANINS EN RELATION coordonnée				
	B. 8	B. 9	B. 11	B. 12	B. 13	B. 8	B. 9	B. 11	B. 12	B. 13
Quebracho sec soluble à chaud n° 1.....	7,66	»	7,86	»	»	10	»	10,26	»	»
Quebracho sec soluble à chaud n° 2.....	7,24	»	7,55	6,9	»	10	»	10,43	9,53	»
Quebracho sulfité sec n° 1..	11,6	»	13,00	»	»	10	»	11,2	»	»
— liq. n° 2..	7,48	»	8,26	7,2	»	10	»	11,04	9,6	»
— liq. n° 3..	»	»	»	6,35	6,82	»	»	»	9,6	10,3

Des quelques chiffres qui précèdent, et par exemple, de l'examen comparatif des résultats fournis par les poudres de peau B. 11 et B. 12, il résulte que la différence d'absorption de ces deux lots occasionne des différences pouvant atteindre couramment une unité de tanin. La vente des extraits ayant lieu avec garantie de titre, il en résulte pour un même opérateur et, à fortiori, pour des opérateurs différents, des variations relativement accusées dans les bulletins d'analyse, suivant que celle-ci est effectuée avec B. 11 ou B. 12.

Quant aux causes déterminantes des différences dans le pouvoir absorbant, nous les avons recherchées en premier lieu sur les poudres de peau B. 8 et B. 11.

L'examen physique des deux poudres de peau nous a d'abord suggéré l'hypothèse que la poudre de peau B. 11. avait subi un accident de mouture. Elle était, en effet, plus jaunâtre que la poudre de peau B. 8 et elle renfermait aussi plus de portions grossières ayant échappé partiellement à l'action de la machine employée pour la mouture.

Un accident éventuel avait pu provoquer une modification dans la constitution intime de la protéine (cas d'une altération due à l'échauffement du moulin, par exemple), ou bien avait pu exercer son influence sur l'état de division de la poudre de peau. J'ai donc été ainsi amené à étudier l'action de la chaleur sèche sur la poudre de peau B. 11 et l'influence de l'état de division de cette poudre de peau.

A. — INFLUENCE DE LA CHALEUR SÈCHE.

J'ai déshydraté une certaine quantité de poudre de peau B. 11 par deux immersions d'une durée de 2 heures chacune, dans 7 fois son poids d'alcool absolu.

La poudre de peau, essorée rapidement, a été mise à l'étuve électrique dont la température, réglée à 90° C. pendant une heure, a été élevée progressivement jusqu'à 133° C.; cette température a été maintenue constante pendant 16 heures.

Au bout de ce temps, la poudre de peau, sortie de l'étuve, a été exposée à l'air dans une chambre à 23° C.; où elle est restée 55 heures avec un témoin constitué par de la poudre de peau non déshydratée et non chauffée. Puis les deux échantillons ont été enflaconnés et après une nuit, j'ai déterminé leur teneur en eau, comparativement avec de la poudre de peau sans aucun traitement.

J'ai trouvé :

TABLEAU 4.

B. 11 témoin	B. 11 exposée 55 heures à l'air (23° C)	B. 11 lavée à l'alcool, chauffée 16 heures à 133° C et exposée 55 heures à l'air (23° C)
Eau %.....13,55	12,02	8,35

Pour vérifier l'influence de la chaleur sèche sur le pouvoir absorbant, j'ai effectué la détermination des non-tanins sur un extrait sec de châtaignier, en utilisant la poudre de peau chromée et non chromée. Parallèlement, j'ai fait des essais à blanc dans lesquels j'ai remplacé la solution tannique par de l'eau distillée.

Ces essais ont été menés comparativement en utilisant la poudre de peau B. 11 n'ayant subi aucun traitement.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après.

TABLEAU 5.

	B. 11 non chauffée		B. 11 chauffée 16 heures à 133° C et exposée 55 heures à l'air (23° C)	
	non chromée	chromée	non chromée	chromée
Non-tanins.....	29,6	19,3	29,75	19,05
Essai à blanc (résidu correspondant à 6,5 gr. peau sèche).....	0,093	0,008	0,095	0,005

L'influence de la chaleur sèche sur de la poudre de peau sèche est donc pratiquement nulle. La question ne se présente pas cependant rigoureusement semblable, dans le moulin où la poudre de peau n'a pas été préalablement séchée à l'alcool.

B. — INFLUENCE DE L'ÉTAT DE DIVISION.

J'ai séparé dans les poudres de peau B. 8 et B. 11 : 1° les portions les plus grossières formées d'agglomérats de longues fibres enchevêtrées à la mouture et de parties mal défibrées; 2° les portions les plus fines, par passage au tamis de 10 mailles au centimètre; 3° les portions restantes représentant la poudre de peau moyenne, en proportions nettement prédominantes.

Le pourcentage relatif à chaque portion, déterminé par pesée, m'a d'ailleurs donné les chiffres suivants :

TABLEAU 6.

	Portions fines	Portions moyennes	Portions grossières
B. 8	36,7 %	59 %	4,3 %
B. 11.....	33 %	61 %	6 %

J'ai effectué la détermination des non-tanins sur un extrait de châtaignier liquide avec les trois portions respectives à chaque

poudre de peau et comparativement avec les poudres de peau non choisies.

Les résultats trouvés figurent au tableau suivant :

TABLEAU 7.

	B. 8		B. 11		B. 11, — B. 8
Poudre non choisie.....	7,75	Différences	8,18	Différences	± 0,43
} fines.....	7,41	+ 0,34	7,87	+ 0,31	± 0,46
Portions { moyennes....	7,87	— 0,46	8,33	— 0,46	± 0,46
} grossières... ..	8,36	— 0,49	8,76	— 0,43	± 0,40

Le parallélisme des variations manifestées par les deux poudres de peau entre leurs différentes portions respectives, montre nettement l'influence de l'état de division sur le pouvoir absorbant, influence qui doit être évidente pour toutes les poudres de peau, quel que soit leur mode de préparation. Cette influence est d'ailleurs de peu d'importance pratique, puisque les portions moyennes qui sont les plus nombreuses, donnent des résultats sensiblement les mêmes que la poudre de peau non choisie.

Par contre l'état de division est totalement étranger à la différence dans le pouvoir absorbant des poudres de peau B. 8 et B. 11; la constance presque parfaite des chiffres correspondants, quelle que soit la portion considérée, le montre clairement. Il s'agit d'une différence absolument caractéristique.

C. — INFLUENCE DE LA MINÉRALISATION.

Nous avons alors pensé que les variations dans le pouvoir absorbant de la poudre de peau pouvaient tenir au degré variable de minéralisation de celle-ci.

Le degré de minéralisation, pour avoir toute sa valeur, devant comporter, outre le dosage des cendres, celui de leur alcalinité, j'ai donc effectué ces deux déterminations comparativement sur les poudres de peau B. 8, B. 11 et B. 12.

L'incinération de la poudre de peau est une opération assez délicate. Il est difficile d'obtenir des chiffres très concordants. Ceux que j'indique correspondent à une moyenne de cinq essais.

Par contre, le dosage de l'alcalinité a donné des résultats très constants. Il a été effectué par retour en présence d'un excès d'acide sulfurique et l'alcalinité trouvée a été traduite en carbonate de sodium anhydre.

TABLEAU 8.

	B. 8	B. 11	B. 12
	gr.	gr.	gr.
Cendres, pour 6,5 gr. peau sèche.	0,034	0,031	0,027
Alcalinité en CO_3Na^+ , pour 6,5 gr. peau sèche.....	0,030	0,033	0,023

Les résultats ci-dessus, comparés à ceux correspondant au pouvoir absorbant des poudres de peau (tableaux 2 et 3), montrent que si le chiffre de cendres ne paraît pas être en relation avec cette propriété, l'alcalinité des cendres semble, au contraire, être en étroit rapport avec elle.

D. — INFLUENCE DE LA DÉMINÉRALISATION.

Ayant ainsi constaté l'état différent de minéralisation de trois poudres de peau présentant un pouvoir absorbant variable, il nous restait à reconnaître l'influence que la déminéralisation pouvait avoir sur cette propriété essentielle. Nous avons choisi pour cette expérience les poudres de peau B. 11 et B. 12. Elles nous avaient donné, en effet, les résultats les plus opposés au point de vue de l'alcalinité des cendres.

Des parties des deux poudres de peau correspondant à 6,5 gr. de peau sèche ont été introduites dans des flacons laveurs; ceux-ci à moitié pleins d'eau distillée, on a fait passer un courant de gaz carbonique jusqu'à sursaturation. Alternativement, on fermait hermétiquement les flacons pendant la nuit, l'excès de gaz continuant son action solubilisante à l'égard des composés minéraux et le jour, après avoir renouvelé les eaux de lavage, on faisait passer le courant de gaz carbonique. On procéda ainsi jusqu'à absence complète d'ions calciques dans les eaux de lavage.

Les poudres de peau ainsi déminéralisées ont été utilisées pour déterminer les non-tanins d'un même extrait de châtaignier.

a) Sans chromage préalable.

b) Après chromage et lavage suivant la méthode officielle.

Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats fournis par la poudre de peau non déminéralisée, mais chromée et lavée suivant la méthode officielle.

TABLEAU 9.

TRAITEMENT DE LA POUDRE de peau	NON-TANINS TROUVÉS		DIFFÉRENCE entre B. 12 et B. 11
	B. 11	B. 12	
a) Poudre de peau déminéralisée sans chromage préalable.....	9,55	9,27	— 0,28
b) Poudre de peau déminéralisée, chromée et lavée suivant la méthode officielle.....	8,12	7,82	— 0,30
c) Poudre de peau non déminéralisée, chromée et lavée suivant la méthode officielle.....	8,53	7,70	— 0,83

Ces chiffres montrent que la déminéralisation de deux poudres de peau aussi différentes que B. 11 et B. 12 rapproche les résultats fournis par les deux poudres et fait tomber de 0,83 à 0,30 la différence des chiffres de non-tanins, en abaissant le résultat de B. 11 et en relevant celui de B. 12.

II. PRÉPARATION DE LA POUDRE DE PEAU DÉMINÉRALISÉE

Dans la fabrication de la poudre de peau constante, il faut considérer les trois points suivants :

- 1^o Le choix de la matière première;
- 2^o La préparation du collagène sous une forme chimique constante (déminéralisation).
- 3^o La déshydratation du collagène ainsi préparé, et sa transformation par défibrage en une poudre d'un état physique régulier et se prêtant parfaitement aux manipulations que nécessite le dosage du tanin (déshydratation, défibrage).

A. — CHOIX DE LA MATIÈRE PREMIÈRE.

Nos essais ont porté uniquement sur des peaux de bovidés : peaux de veau fraîches, peaux de veau salées, croûtes de peaux de veau provenant d'une fabrication industrielle et prises en tripe, flancs de peaux de bœuf salées.

Les résultats obtenus montrent que pour une même espèce zoologique, les poudres de peau préparées sont très voisines. Ce n'est donc pas nécessaire d'employer de la peau de veaux dont le prix est très élevé. Pourtant les croûtes de peaux de veau en tripe, malgré leur bas prix, ne doivent pas être choisies : elles renferment des quantités notables de fer introduites par le traitement industriel au sulfure de sodium et qu'il n'est pas possible d'éliminer.

Les matières premières qui paraissent les plus convenables sont les flancs de peaux de bœuf ou de taureau. Il est bon de prendre la peau à l'état frais, à condition de lui faire subir un rinçage immédiatement après la dépouille et de la mettre en travail sans délai. Le chaulage doit être conduit dans des bains de chaux pure.

La peau est ensuite débarrassée de sa fleur et de sa chair par refendage, opération rendue facile en raison de l'épaisseur des flancs. On dispose alors de substance collagène à peu près exempte d'élastine et surtout de parties kératiniques et possédant un gonflement alcalin dû à la chaux.

B. — DÉMINÉRALISATION.

Le problème qui se pose alors consiste à déminéraliser complètement la peau, à la débarrasser de tous ses anions et cations et à l'amener, par conséquent, à son point iso-électrique.

Le point iso-électrique du collagène correspondrait d'après PORTER (1) à une valeur pH égale à 4,8; SEYMOUR-JONES (2) admet le même chiffre pour la poudre de peau. WILSON et GALLUN (3) ont obtenu le chiffre de 5,1 pour la peau de veau, enfin THOMAS et KELLY (4) ont obtenu la valeur de 5,58 en opérant avec la poudre de peau Standart américaine.

Rappelons également que la valeur de pH pour la gélatine iso-électrique avait été considérée par la plupart des auteurs comme étant égale à 4,6 ou 4,7 (5).

Plus récemment, GERNGROSS et BACH (6) ont observé que les valeurs de pH des gélatines commerciales rendues iso-électriques étaient d'autant plus élevées, que les gélatines étaient plus pures. En préparant eux-mêmes des gélatines qu'ils rendaient iso-électriques, ils trouvèrent la valeur $\text{pH} = 5,5$ et admirent que le collagène avait un point iso-électrique voisin également de 5,5.

W.-R. ATKIN et J.-M. CAMPOS (7), en établissant les courbes de titrage des différents lots de poudre de peau, ont constaté que tous les échantillons étaient à un pH voisin de 6, situé du côté alcalin du point iso-électrique. Toutes les poudres de peau livrées contiennent donc des bases, probablement de la chaux; d'ailleurs le pourcentage des cendres qu'elles fournissent est notable (0,4 à 0,5 %), ainsi que l'alcalinité de celles-ci (0,3 à 0,5 % en Co^3Na^2).

LÆB (8), puis Miss FIELD (9) ont indiqué un procédé de préparation des protéines exemptes de cendres, ou plutôt d'impuretés ionogéniques et qui est basé sur ce fait, qu'au point iso-électrique, les protéines ne sont combinées ni aux anions, ni aux cations. Leur méthode, établie pour les protéines, comme la gélatine ou la caséine, susceptibles d'être réduites en poudre fine, consistait à mettre cette poudre en contact renouvelé avec un volume déterminé d'une solution d'acide acétique, convenablement étendue pour amener le pH connu de la protéine à son point iso-électrique; puis à laver avec de l'eau ayant exactement un pH correspondant à celui du point iso-électrique de la protéine.

En appliquant ce procédé à de la gélatine commerciale en poudre de pH compris entre 6 et 7, on arrive facilement à l'amener à $\text{pH} = 5,5$ et alors, elle ne contient sensiblement pas de cendres.

(1) PORTER, *J. S. L. T. C.*, 1921, p. 259.

(2) SEYMOUR-JONES, *Ind. Eng. Chem.*, 1922, 14, p. 131.

(3) WILSON et GALLUN, *Ind. Eng. Chem.*, 1923, 15, p. 71.

(4) THOMAS et KELLY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, 44, p. 197.

(5) CHIARI, *Bioch. Zeit.*, 1911, 33, p. 75; MICHAELIS et GRINEFF, *Bioch. Zeit.*, 1912, 41, p. 372; LÆB, *J. Gén. Phys.*, 1918, 1, p. 39; LLOYD, *Biochem. Journ.*, 1920, 14, p. 147 et 584; WINTGEN et VOGEL, *Koll Zeits*, 1922, 30, p. 45; BOGUE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, p. 1764; WILSON et KERN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, 44, p. 2636.

(6) GERNGROSS et BACH, *Coll.*, 1924, 645, p. 1.

(7) ATKIN et CAMPOS, *J. S. L. T. C.*, 1924, p. 506.

(8) LÆB, *J. Gén. Phys.*, 1918-1919, t. I, p. 237.

(9) MISS FIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, p. 667.

La méthode de LÆB, avec emploi de solutions d'acide acétique dont le pH est nettement inférieur à 5,5, nécessite donc certains tâtonnements pour fixer les quantités et les conditions d'emploi de ces solutions, de manière à ce qu'après leur action, le pH de la protéine soit exactement égal à 5,5.

En outre si, au lieu d'appliquer la méthode de LÆB à des corps pulvérulents, on cherche à l'appliquer à de la peau, on constate qu'elle comporte des difficultés pratiquement insurmontables, attendu qu'il faut amener la surface de la peau à un pH bien inférieur au point iso-électrique, si on veut atteindre ce point dans l'épaisseur.

Pour ces raisons, nous avons été conduits à utiliser l'acide acétique en proportions insuffisantes pour obtenir un déchaulage complet, puis à parfaire le déchaulage au moyen de l'acide carbonique, acide très faiblement ionisable, et susceptible d'être employé sans calcul, en très grand excès, tout en conduisant automatiquement à atteindre le point iso-électrique de la peau.

En effet, sous l'action répétée des lavages à l'eau saturée d'acide carbonique, les dernières traces de chaux se transforment en bicarbonate soluble qui s'élimine et la peau reste finalement en équilibre avec le liquide externe saturé d'acide carbonique dont le pH est voisin de 4.

Le collagène, ainsi obtenu après lavage, retient évidemment de l'acide carbonique qui abaisse son pH au-dessous du point iso-électrique, mais cet acide carbonique disparaissant à la dessiccation, le collagène reprend ainsi automatiquement son point iso-électrique.

Voici d'ailleurs toutes les précisions concernant les opérations de travail de rivière que nous avons effectuées sur un flanc de bœuf pesant 5 kilogrammes en poil, destiné à la préparation de la poudre de peau déminéralisée.

La peau, abondamment rincée, a été chaulée pendant 14 jours dans un pelain renfermant 100 litres d'un lait de chaux à 10 grammes par litre, à une température constante de 17° C. Rincée ensuite à l'eau courante, au foulon, pendant 20 minutes, elle a été ébourrée au chevalet, puis écharnée et rognée. On a procédé alors à un façonnage de fleur très soigné; on a refendu la peau de manière à éliminer et la fleur et la chair, puis on l'a rincée pendant une heure à l'eau courante, au foulon.

Le flanc de bœuf, au sortir du travail de rivière, a été déchaulé à l'acide acétique employé à raison de 1 kilogramme pour 100 kilogrammes de peau en tripe. On a opéré avec agitation dans un tonnelet de 30 litres renfermant 20 litres d'eau. Après déchaulage presque complet vis-à-vis de la phénolphtaléine, la peau, renfermant encore un excès de chaux, a été rincée à l'eau courante, au foulon, pendant une heure. Enfin, on l'a fait séjourner une nuit dans un grand bassin rempli d'eau ordinaire. A ce moment, la peau était sensiblement en équilibre avec l'eau du bassin, son pH se trouvant entre 7 et 7,5.

La peau a été placée dans le tonnelet avec 20 litres d'eau distillée

dans laquelle on a fait barbotter du gaz carbonique fourni par une bombe à acide carbonique liquide; lorsque la saturation a été bien atteinte et qu'à l'intérieur du récipient, on a pu vérifier une pression de 1 kg. 500, on a agité pendant 20 minutes, puis laissé en contact 12 heures. Au bout de ce temps, on a vidé le contenu du tonnelet et recommencé le ringage déminéralisant, dans des conditions absolument identiques. Il a fallu huit lavages du même genre pour atteindre un degré de déminéralisation parfait. A ce moment, les eaux résiduaires ne renfermaient plus d'ions calciques décelables par l'oxalate d'ammonium et se trouvaient acides vis-à-vis du rouge-méthyl; on pouvait considérer alors, que la peau était en équilibre avec les eaux résiduaires dont le *pH* était voisin de 4.

C. — DÉSHYDRATATION, DÉFIBRAGE.

Les différentes opérations que comporte le dosage du tanin par la méthode officielle, notamment les lavages de la poudre de peau chromée, nécessitent des essorages qui doivent être faciles. Or, suivant que la poudre de peau est plus ou moins laineuse, les essorages sont possibles ou ne le sont pas. Les poudres de peau peu laineuses, sont formées de fibres plus ou moins agglutinées, elles sont relativement denses, elles absorbent le chrome et le tanin un peu lentement; mouillées, elles peuvent être essorées en quelques secondes, à l'aide du vide. Les poudres de peau très laineuses sont constituées de fibres parfaitement isolées, elles sont très légères, et leur pouvoir absorbant est d'une rapidité considérable, mais lorsqu'elles sont mouillées, elles ne peuvent être qu'égouttées, ce qui demande plusieurs heures, au bout desquelles, elles retiennent encore des quantités d'eau excessives, qu'on pourrait éliminer seulement par évaporation.

Les difficultés d'essorage des poudres de peau laineuses ont été signalées depuis longtemps, entre autres auteurs, par Ferd. KOPECKY (1), PAESSLER (2), PARKER et HOUGH (3). Elles proviennent en grande partie de l'état de séparation trop parfait des fibres qui sont susceptibles, alors, de retenir l'eau avec une grande énergie, cet état des fibres provenant lui-même d'une déshydratation trop accentuée de la peau avant défibrage.

Or, une peau ayant séché cornée, sans déshydratation préalable se défibre très difficilement. Au cours des nombreux essais de défibrage que nous avons effectués, nous nous sommes heurtés à des difficultés d'ordre mécanique très grandes, dans le cas de peaux séchées cornées. Les outils ou machines employées (râpes à main, cardes mécaniques, moulins) n'ont pas donné de bons résultats, soit que les dents des machines utilisées ne résistent pas, soit que le rendement en poudre de peau soit insuffisant.

(1) KOPECKY, *Coll.*, 1904, p. 211.

(2) PAESSLER, *Coll.*, 1908, p. 383.

(3) PARKER et HOUGH, *Coll.*, 1908, p. 254.

Nous rendant compte que la cohésion des fibres était la principale cause de cet échec, nous avons été amenés à déshydrater la peau déminéralisée, au moyen de l'acétone. Dans ces conditions la peau séchait très blanche; les fibres étant pour ainsi dire isolées les unes des autres dans la peau, une corde faite pour le peignage du velours ou même une simple râpe à main suffisait pour réduire assez vite la peau en une poudre d'un état de division très fin. Mais une telle poudre de peau était pratiquement inemployable, en raison de son pouvoir de gonflement exagéré.

Nous ne voyons de solution parfaite possible que dans le défilage de la peau séchée sans déshydratation préalable, au moyen d'un outil (carde circulaire à dents courtes, par exemple) en acier extra-dur.

D. — DÉTERMINATION DE LA VALEUR pH DE LA PEAU DÉMINÉRALISÉE.

Nous compléterons les indications précédentes concernant la préparation de la peau déminéralisée par notre méthode, par la détermination de la valeur de son pH.

Nous avons opéré de trois manières différentes :

a) En partant de la peau fraîche, prise immédiatement à sa sortie de l'abattoir, n'ayant subi aucun travail de rivière et en utilisant la méthode des équilibres;

b) En partant des croûtes de veau en tripe fournies par la tannerie, ayant subi le travail de rivière et en utilisant également la méthode des équilibres;

c) En utilisant un croupon de veau frais, non salé, traité à la chaux au laboratoire, en appliquant la méthode de mesure des gonflements.

a) *Cas de la peau fraîche.* — La peau sortant de l'abattoir a été immédiatement lavée à l'eau, rasée et écharnée mécaniquement : on a prélevé une partie du croupon, on l'a passée une fois au hachoir mécanique. Le chiffre de ses cendres était alors de 0,51 % de peau sèche. La peau hachée a été déminéralisée à l'acide carbonique, par notre méthode, en supprimant le traitement à l'acide acétique jugé inutile, puisque la peau n'avait pas été chaulée. Le chiffre des cendres après traitement était tombé à 0,015 % de peau sèche. On débarrassait la peau de l'acide carbonique retenu par l'action prolongée du vide.

Des parties de peau hachée et déminéralisée pesant 10 grammes à l'état essoré, étaient placées dans 100 centimètres cubes de liqueurs de pH croissant et préparées à partir de l'acide acétique 0,01 N. On laissait en contact 48 heures, dans un vase en verre neutre, et on déterminait la valeur de pH au bout de ce temps. On a obtenu les résultats suivants :

pH initial.....	4,5	4,9	5,3	5,6	5,9
pH final.....	5,3	5,4	5,4	5,4	5,5

De ces chiffres, on peut conclure que le pH de la peau fraîche déminéralisée doit être situé aux environs de 5,4.

b) Cas des croûtes de veau fournies par la tannerie. — Ces croûtes avaient été fournies par des veaux lourds traités à la chaux et au sulfure. Ces croûtes ont été hachées, déminéralisées par l'acide acétique et l'acide carbonique jusqu'à disparition complète de la chaux; à ce moment, elles contenaient 0,11 gr. de cendres % de peau sèche et ces cendres étaient presque exclusivement constituées par de l'oxyde de fer introduit par le sulfure de sodium.

La peau sortant du traitement à l'acide carbonique, était soumise à l'action du vide prolongé, pour éliminer CO_2 . Lorsque ce résultat était atteint, l'eau qui baignait la peau avait alors un pH constant et égal à 5,7.

La peau était alors essorée et des prises de 8 grammes étaient introduites dans 100 centimètres cubes de liqueurs de pH croissant et préparées à partir d'une solution acétique 0,01 N, en opérant dans des vases en verre neutre.

Après 48 heures de contact, on déterminait la valeur de pH de la liqueur.

pH initial.....	4,5	4,9	5,3	5,6	5,9
pH final.....	5,4	5,5	5,5	5,6	5,7

Les liqueurs finales ont été décantées, la peau a été lavée avec 50 centimètres cubes d'eau de pH = 5,6, puis on a ajouté dans chaque vase 100 centimètres cubes de liqueur de pH = 5,6 et l'on a abandonné pendant 48 heures.

Au bout de ce temps, on a déterminé le pH des liqueurs de contact et on a obtenu :

5,5 5,5 5,5 5,5 5,6

De ce qui précède, on peut donc conclure que la valeur de pH dans la croûte de veau de tannerie, déminéralisée, est voisine de 5,5.

c) Cas du croupon de veau frais, chaulé au laboratoire. — *Méthode de mesure par gonflement minimum.* — La peau choisie a été une peau de veau prise immédiatement après la dépouille et non salée, elle a subi toutes les opérations de travail de rivière et de déminéralisation, telles que nous les avons décrites au sujet du flanc de bœuf traité pour faire de la poudre de peau déminéralisée (p. 54).

A la fin du traitement, la peau donnait un chiffre de cendres inférieur à 0,1 % de peau sèche ne présentant aucune alcalinité dosable.

En vue de la détermination du pH du collagène déminéralisé, on a choisi un morceau du croupon de veau présentant la même épaisseur sur toute la surface.

Les solutions de gonflement ont été des solutions d'acide chlorhydrique pur dans l'eau distillée privée d'acide carbonique par

passage prolongé d'air privé lui-même de CO_2 . Ces solutions renferment des quantités d'HCl telles qu'après contact prolongé jusqu'à équilibre avec un poids connu de peau, les valeurs de pH dans la solution extérieure s'échelonnent de 4 à 6.

Pour réaliser ce point, il était nécessaire de pouvoir introduire dans chaque essai un poids de peau sèche connu avec assez de précision. Nous y sommes parvenus en essorant entre des linges propres un morceau de peau suffisant pour toute une série d'essais, jusqu'à ce qu'on ne puisse plus éliminer d'eau par expression, la teneur en eau était alors assez homogène dans les différentes parties de l'échantillon et égale à 65 %.

L'échantillon est découpé rapidement en petits cubes de 2 millimètres de côté; ces petits cubes sont placés dans un vase et on les soumet avec agitation à l'action du vide pour éliminer CO_2 . On pèse alors rapidement dans de petits vases coniques, bouchés, 3 grammes de ces petits cubes pour chaque essai. On passe dans chaque vase 50 centimètres cubes de la solution de gonflement. On prolonge le contact entre la peau et la solution pendant 40 heures, la température varie de 16° à 18° .

Une partie du liquide clair a été prélevée pour déterminer pH. La peau est passée sur un Büchner d'où elle est retirée pour la détermination du gonflement.

Nous avons appliqué à cette détermination la méthode « par centrifugation » que nous avions appliquée déjà au cours de travaux antérieurs.

Dans ce but, les tubes d'une centrifugeuse Couprie sont pourvus, à leur partie inférieure, d'un cylindre de toile de cuivre roulée supportant une toile métallique de cuivre à 30 millimètres du fond et destinée à recevoir les morceaux de peau. Pendant la rotation, la toile se trouvait ainsi à 15 centimètres de l'axe vertical de la centrifugeuse. Comme celle-ci tourne à 46 tours par seconde, la force centrifuge qui chasse l'eau vers le fond du tube, à travers la toile métallique, est environ 1.200 fois plus grande que celle de la pesanteur.

La centrifugeuse comporte 4 tubes identiques qui permettent de réaliser simultanément 4 essais; elle est mise en marche en accélérant progressivement son allure, de façon à atteindre en 5 minutes le régime de 46 tours par seconde, qui est maintenu pendant 10 minutes. Pour éviter l'évaporation, les tubes sont bouchés pendant la rotation. Pour éviter l'échauffement, la centrifugeuse est maintenue ouverte.

Après centrifugation, la peau forme un bloc homogène qu'on peut aisément retirer entier. Ce bloc est rapidement pesé dans un vase taré, puis divisé en ses cubes élémentaires, séché à l'air libre (24 heures) et à l'étuve à 115° à poids constant (4 heures).

On obtient ainsi :

Le poids du bloc centrifugé;

Le poids de peau sèche pour chaque essai;

Le poids de l'eau par différence.

La teneur en eau exprimée pour 100 grammes de peau sèche, a été prise pour mesure du gonflement.

La courbe de gonflement a été tracée en portant en abscisses les valeurs de pH dans la solution extérieure à l'équilibre, et en ordonnées les poids d'eau (en grammes) retenus par 100 grammes de peau sèche.

Dans les solutions d'acide mises en jeu, la valeur de pH n'est pas identique dans la solution extérieure et dans la solution intérieure de la peau, elle est toujours plus rapprochée du point iso-électrique dans la solution interne. Lorsque la peau est exactement au point iso-électrique les deux valeurs sont égales.

L'examen de la courbe nous permet de placer le minimum de gonflement entre pH = 5,4 et pH = 5,6.



Fig. 1

III. — SIMPLIFICATIONS DU MODE OPÉRATOIRE DE LA MÉTHODE OFFICIELLE

La simplicité d'exécution d'une méthode analytique est, sans conteste, une des conditions primordiales de son exactitude.

Ceci posé, tous les spécialistes sont d'accord pour considérer le mode opératoire concernant la détermination des non-tanins par la méthode officielle, comme long et compliqué. Et, en dépit

de prescriptions rigoureuses, les chimistes, et souvent les meilleurs, se laissent parfois entraîner à modifier telle partie ennuyeuse du mode opératoire et trouvent toujours possible de substituer leur tour de main personnel à celui prescrit. De là, des écarts dans les résultats analytiques qui peuvent se traduire par des pertes pouvant atteindre couramment 10 % de la valeur marchande des matières tannantes ou extraits tannants en litige.

Il faut reconnaître qu'en dehors des inconvénients de la méthode officielle, dus au nombre des manipulations qu'on fait subir à la poudre de peau, les principales difficultés d'application du mode opératoire résultent de l'emploi même de la poudre de peau. Cette substance possède, en effet, un pouvoir d'adhérence extrêmement marqué vis-à-vis du verre, de la porcelaine, du papier, du tissu de coton, etc., et particulièrement vis-à-vis des doigts de l'opérateur. Il en résulte du tâtonnement dans les manipulations, de la difficulté dans la conduite d'essais parallèles, éventuellement des pertes et une cause d'imprécision dans les résultats.

C'est pourquoi j'ai cherché, d'une part, à supprimer ces inconvénients inhérents à la poudre de peau elle-même et, d'autre part, à simplifier les opérations du mode opératoire tout en en abrégant la durée.

Pour réaliser la première partie de cet objectif, j'ai d'abord vérifié que l'agitation mécanique à allure accélérée n'était pas indispensable pendant le chromage de la poudre de peau, pas plus que pendant la détannisation de la liqueur tannante et qu'on pouvait la remplacer par un brassage intermittent. J'ai ensuite imaginé un appareil très simple permettant de faire subir à la poudre de peau, sans un seul transvasement direct, toutes les opérations que comporte la détermination des non-tanins.

Pour réaliser la seconde partie de l'objectif proposé, j'ai utilisé la propriété que possède la poudre de peau, après détannisation et restée dans l'appareil, de constituer un filtre parfait, à condition d'être convenablement tassée. N'importe quelle solution de non-tanins, passant sur un filtre de ce genre, apparaît rapidement avec le maximum de limpidité qui lui est propre. La filtration supplémentaire sur papier et en présence de kaolin devient alors tout à fait inutile.

Enfin j'ai déterminé le temps minimum nécessaire pour chromer la poudre de peau et pour la laver.

Ce sont les essais effectués pour la mise au point du mode opératoire simplifié que j'expose ci-après.

A. — INFLUENCE DE L'AGITATION MÉCANIQUE A ALLURE ACCÉLÉRÉE.

La question a été étudiée en partie depuis longtemps, notamment en 1908 par la Commission de l'analyse tannique de la section allemande de l'I. V. L. I. C. (1). Il s'agissait alors, entre autres essais, de déterminer l'influence que pouvait avoir l'emploi de différents

(1) PAESSLER, *Collegium*, 1908, p. 209.

types d'agitateurs mécaniques plus ou moins rapides et à mouvements variés, sur les résultats de non-tanins de plusieurs extraits tannants. Les résultats obtenus furent très voisins; aussi, la commission conclut-elle que le choix du modèle d'agitateur à employer est sans importance.

Pour nous, le problème était quelque peu différent : nous voulions voir si, à l'agitation mécanique, on peut substituer un simple brassage à la main, de temps à autre.

Deux essais de dosage des non-tanins dans un extrait de châtaignier ont été effectués parallèlement d'après la méthode officielle, en remplaçant, dans l'un, l'agitation mécanique à allure accélérée (60 à 80 tours à la minute) employée pour le chromage de la poudre de peau et la détannisation, par un simple brassage de quelques secondes toutes les 5 minutes, pendant 1 heure pour le chromage et pendant 15 minutes pour la détannisation.

J'ai trouvé les résultats ci-dessous :

TABEAU 10.

INFLUENCE DE L'AGITATION	NON-TANINS	
	Résidu sec correspondant à 50 ^{es} de sol. détannisée	% gr. d'extrait de châtaignier n° 8
Poudre de peau B. 8	gr.	gr.
Agitation mécanique (80 tours à la minute).....	0,0854	13,66
Brassage à la main, quelques secondes toutes les 5 minutes.....	0,0860	13,76

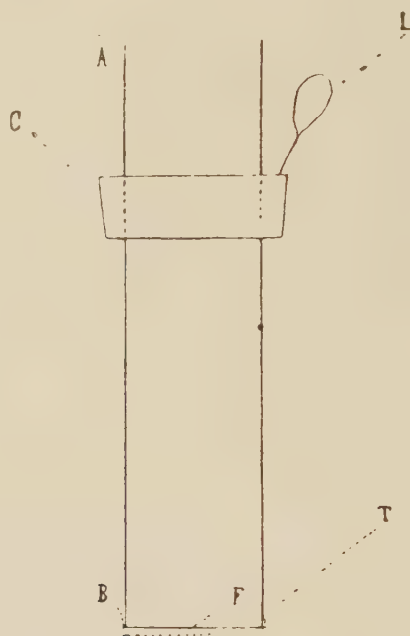
On peut considérer ces résultats comme pratiquement semblables, l'écart entre les chiffres étant de l'ordre des erreurs d'expérience.

B. — APPAREIL.

Le dispositif employé se compose essentiellement d'un tube cylindrique de verre AB, de 30 millimètres de diamètre sur 130 millimètres de longueur. Ses deux extrémités sont pourvues d'une collerette. Sur l'une d'elles, on fixe, à l'aide d'un fil de laiton F, une toile métallique T très fine (n° 220) également en laiton.

A l'autre extrémité du tube est fixée une garniture de caoutchouc C qui permet d'adapter l'appareil à la fiole à filtration par le vide. Enfin, au moyen d'une petite boucle de fil de laiton L passée dans le caoutchouc, on peut accrocher le tube au-dessus du plateau de la balance.

L'appareil comporte en outre deux vases à précipité de 125 centimètres cubes et un agitateur de verre recourbé en forme de crochet aplati et finement étiré.



614

Fig. 2

Fonctionnement. — L'appareil qui peut être employé, en dehors du dosage des non-tanins, pour de nombreux essais nécessitant l'emploi de poudre de peau, est utilisé de la façon suivante :

Le liquide à faire réagir sur la poudre de peau est placé dans le vase à précipité V, puis versé dans l'appareil renfermant la poudre de peau et placé lui-même dans le vase *v*. Au moyen de l'agitateur, on brasse pour faciliter le contact entre le liquide et la poudre de peau. Pendant le brassage, une partie du liquide filtre à travers la toile métallique T et passe dans le vase *v*; on place alors le tube et son contenu dans le vase V vidé, et verse le liquide resté en *v*, dans le tube; on brasse à nouveau, laisse deux minutes en repos, puis replace le tube en *v* et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on juge l'opération terminée. Autrement dit, on procède à un va-et-vient du tube et du liquide d'un vase à l'autre.

Dans le cas d'une détannisation, la marche de l'opération peut être suivie graduellement par la décoloration du liquide détannisé. Cette décoloration s'observe très bien pendant la manœuvre du tube renfermant la poudre de peau plus ou moins colorée.

C. — INFLUENCE DE LA DURÉE DU CHROMAGE.

Deux essais de dosage des non-tanins d'un extrait de châtaignier ont été effectués comparativement par la méthode officielle, en faisant varier uniquement la durée du chromage. D'autre part, l'acidité et le chrome contenus dans les liqueurs résiduelles de chromage ont été dosés respectivement par la méthode de PROCTER et Mac CANDLISH et par la méthode de ALDEN.

Les résultats trouvés figurent dans le tableau suivant.

TABLEAU 11.

Influence de la durée du chromage Poudre de peau B. 8	NON-TANINS			ACIDITÉ		CHROME		pH	
	Résidu sec correspondant à 50 cc. de sol. détannisée.	°/o grammes d'extrait de châtaignier n° 2	Moyenne	en HCl p. vol. de liq. de chromage correspondant à 6,5 gr. de peau sèche		en Cr ² O ³ p. vol. de liq. de chro- mage correspon- dant à 6,5 gr. de peau sèche			
				liq. pri- mitive	liq. rési- duaire	liq. pri- mitive	liq. rési- duaire	liq. pri- mi.	liq. rési- d.
I chromage 15' { essai a	0,0714	12,98	13,05	0,0275	0,0054	0,0370	0,0022	3,4	5,3
{ essai b	0,0722	13,12							
II chromage 1 h { essai c	0,0723	13,15	12,99	0,0033			0,0012		5,4
{ essai d	0,0706	12,83							

L'équilibre atteint entre la poudre de peau, l'acide chlorhydrique et le chrome n'est pas absolument le même au bout de 15 minutes de chromage qu'après une heure de cette opération. C'est ce que montrent les résultats ci-dessus. Malgré cette différence, les chiffres de non-tanins correspondant aux deux durées de chromage, sont pratiquement les mêmes.

D. — INFLUENCE DE LA RAPIDITÉ DE LAVAGE
DE LA POUDRE DE PEAU CHROMÉE.

Deux essais de dosage des non-tanins de l'extrait de châtaignier n° 4 ont été faits selon la méthode officielle, en ne faisant varier que la durée du lavage de la poudre de peau chromée, lavage effectué avec un même volume d'eau. Les eaux de lavage sont restées en contact avec la poudre de peau, respectivement pour les deux essais, 1 et 10 minutes et il a été fait 4 lavages pour chaque essai. La réaction de fin de lavage par le nitrate d'argent et le chromate de potasse a été positive dans le premier cas, à la troisième goutte de liqueur argentique et dans le second cas, à la deuxième goutte du même réactif.

J'ai trouvé les résultats suivants.

TABLEAU 12.

Influence de la rapidité de lavage de la poudre de peau chromée		Non-tanins		
		Résidu sec correspon- dant à 50 cc. de sol. détannisée	% gr. d'extrait de châtaignier n° 4	
Poudre de peau B. 8				
I. 4 lavages de 1'	essai a	0,0422	7,78	Moyenne 7,70
	essai b	0,0412	7,61	
II. 4 lavages de 10'	essai c	0,0418	7,72	7,74
	essai d	0,0420	7,75	

Il résulte des chiffres trouvés, sensiblement voisins, que des lavages d'une durée d'une minute chacun sont suffisants et permettent de gagner près de 40 minutes sur le lavage proprement dit. Si l'on ajoute les 45 minutes gagnées sur le temps de chromage, cela fait une économie de près d'une heure et demie sur l'ensemble des deux opérations.

Remarque. — Les deux séries d'essais ont été faits avec la poudre de peau B. 8 c'est-à-dire avec une poudre de peau ayant un pouvoir absorbant normal. Les conclusions qui découlent des résultats trouvés ci-dessus ne s'entendent donc que pour les poudres de peau officielles ou les poudres de peau ayant un pouvoir absorbant analogue.

A la suite des différents essais précédents complétés par de nombreuses analyses, effectuées comparativement avec le mode opératoire officiel sur les matières tannantes et extraits les plus variés, j'ai établi les prescriptions détaillées ci-dessous qui constituent le « mode opératoire simplifié de la méthode officielle ».

IV. — MODE OPÉRATOIRE SIMPLIFIÉ DE LA MÉTHODE OFFICIELLE (1)

Le tube accroché au-dessus du plateau de la balance, est taré à un centigramme près; on pèse alors dans le tube la quantité de poudre de peau correspondant à 3,25 gr. de substance sèche, c'est-à-dire la moitié des proportions prescrites dans la méthode officielle.

Chromage. — On place le tube dans un des vases à précipité de 125 centimètres cubes. On imbibe la poudre de peau avec 35 centimètres cubes d'eau distillée en brassant avec l'agitateur.

(1) A. JAMET, *Le Cuir technique*, 1924, p. 446; J. S. L. T. C., 1924, p. 613.

On ajoute alors 6 cc. 5 de la solution basique de chlorure chromique employée dans la méthode officielle, préalablement étendue de 10 fois son volume d'eau distillée. On brasse et le liquide ayant en majeure partie filtré à travers la poudre de peau et la toile métallique, on retire le tube et le place dans le second vase à précipité. On vide dans le tube le liquide resté dans le premier récipient pour qu'il traverse la poudre de peau avant de s'écouler dans le vase. On remue la poudre de peau avec l'agitateur et on laisse reposer deux minutes environ. On recommence ainsi la manœuvre de va-et-vient du tube et du liquide dans les deux vases à précipité, cela 5 à 6 fois, l'opération devant durer un quart d'heure.

Lavage. — On adapte alors le tube à la fiole à filtration, qu'on relie à la trompe à eau et avec un vide progressif, on laisse écouler le liquide résiduaire du chromage. On essore le plus possible la poudre de peau en la tassant avec l'extrémité aplatie de l'agitateur.

On retire le tube qu'on tient à la main pour détacher le culot de poudre de peau qu'on divise à l'aide de l'agitateur. On place le tube dans l'un des deux vases à précipité rincés et l'on verse 70 cc. d'eau distillée. On brasse assez rapidement pendant l'addition de l'eau tout en maintenant le tube verticalement. On transporte alors celui-ci sur la fiole à filtration quand la majeure partie de l'eau de lavage a filtré dans le vase; on relie la fiole à filtration à la trompe à eau pour écouler le liquide et essorer la poudre de peau le plus complètement possible. L'opération dure deux minutes. On fait ainsi trois lavages, le liquide du dernier donnant la réaction de fin de lavage prescrite par la méthode officielle.

Détannisation. — La poudre de peau étant essorée une dernière fois, on pèse à nouveau le tube. Du poids trouvé, on retranche la tare du tube et l'on a ainsi le poids de la poudre chromée et lavée, renfermant environ 70 à 75 % d'eau.

On place le tube dans un des deux vases à précipité rincés et essuyés; on complète à 13,25 gr. avec de l'eau distillée, le poids de la poudre de peau. On détache le culot, le divise avec la pointe de l'agitateur. On ajoute alors 50 centimètres cubes de la solution tannique analytique (solution dont la teneur en matières tannantes absorbables doit être comprise entre 3,75 gr. et 4,25 gr. par litre). On brasse assez rapidement et passe alors le tube dans le second vase à précipité; on verse le liquide resté dans le premier récipient, en ayant soin de faire passer le liquide par le tube pour qu'il traverse la poudre de peau. On brasse et laisse reposer 2 minutes. On recommence 5 ou 6 fois l'opération, la manœuvre du tube et du liquide étant la même que pendant le chromage et devant durer 15 minutes également.

La liqueur détannisée apparaît alors toujours plus ou moins trouble.

Filtration. — Pour transformer l'appareil en un filtre parfait, on porte l'extrémité supérieure du tube à la bouche, on souffle pour

écouler la majeure partie du liquide dans l'un des deux vases à précipité; on transporte le tube dans le second récipient, on tasse le plus possible la poudre de peau avec l'agitateur, on souffle à nouveau; le liquide filtrant, quoique déjà limpide, est repassé sur la poudre de peau tassée. Il s'écoule alors parfaitement clair et est employé à rincer le vase à précipité dans lequel on le recueille enfin. On filtre ainsi le liquide restant dans le récipient. On obtient alors 45 à 47 centimètres cubes de solution détannisée.

On mesure 30 centimètres cubes de solution de non-tanins, on évapore dans une capsule tarée et dessèche à l'étuve à eau jusqu'à poids constant, ce qui nécessite une heure et demie environ.

Dans le cas des extraits ou des matières tannantes renfermant très peu de non-tanins, comme par exemple les extraits de Quebracho solubles à chaud, il y a avantage à évaporer 40 centimètres cubes de solution détannisée.

RAPIDITÉ DE LA DÉTERMINATION. — Si l'on évapore 30 centimètres cubes de la solution de non-tanins, le résultat du dosage peut être acquis au bout de 3 heures.

OPÉRATIONS EN SÉRIE. — La méthode convient également bien pour le travail en série. Deux dispositifs sont possibles.

On doit, dans tous les cas, utiliser autant de tubes que l'on a de dosages à effectuer, mais, en vue des différentes opérations d'essorage que comporte la détermination, on peut disposer d'une batterie de fioles à filtration branchées sur une même canalisation de vide, ou bien passer, sur une seule fiole à filtration, successivement tous les tubes.

DEGRÉ DE PRÉCISION DE LA MÉTHODE. — On pourrait objecter qu'il serait plus rationnel d'augmenter les proportions de poudre de peau et de solution tannique à employer, afin de permettre l'évaporation d'un volume de 50 centimètres cubes de liquide détannisé; on augmenterait au besoin les dimensions de l'appareil dans un même rapport. A ceci nous répondrons que la précision de notre méthode rend sans valeur pareille objection. Cette précision dépend, en partie du moins, de ce que les proportions réduites des réactifs en présence, permettent des manipulations plus commodes, plus rapides et plus sûres.

J'en ai la preuve en ce que les écarts dans les résultats des analyses recommencées plusieurs fois, ne sont jamais supérieurs à 0,1 %, sur le chiffre rapporté à 100 grammes de l'échantillon analysé.

J'ai aussi une preuve de la maniabilité de la méthode dans le fait que j'ai toujours pu suivre à la lettre, et très facilement, les prescriptions de son mode opératoire au cours des nombreux essais que comporte le présent travail, et ceci, malgré la diversité de mes occupations, alors que l'observation stricte de la méthode officielle, souvent difficile à appliquer dans un laboratoire où le travail est varié, m'eût souvent obligé à recommencer.

COMPARAISON DES RÉSULTATS AVEC CEUX DONNÉS PAR LA MÉTHODE OFFICIELLE. — Les résultats sont très sensiblement concordants, ainsi que le démontre le tableau suivant :

TABLEAU 13.

	NON-TANINS %		DIFFÉRENCE
	Méthode officielle	Mode opératoire simplifié	
Extrait de châtaignier n° 1.....	7,77	7,96	+ 0,19
— — 2.....	13,05	13,22	+ 0,17
— — 3.....	12,87	12,95	+ 0,08
— — 4.....	7,75	7,86	+ 0,11
— — 5.....	12,40	12,41	+ 0,01
— de quebracho brut.....	7,66	7,86	+ 0,20
Ecorce de chêne.....	11,45	11,80	+ 0,35
Gonakié.....	17,93	18,40	+ 0,47
Extrait de châtaignier n° 6.....	10,35	10,42	+ 0,07
— — 7.....	6,9	6,89	— 0,01

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE QUALITATIVE

CHAPITRE IV

EXPOSÉ DES MÉTHODES PROPOSÉES JUSQU'A CE JOUR

Les produits manufacturés sur lesquels peut porter l'analyse qualitative sont, d'une part, les produits issus de la transformation des matières tannantes végétales en extraits et, d'autre part, les produits obtenus à partir de dérivés de l'industrie des composés organiques, produits qu'on appelle communément tanins synthétiques.

Les problèmes que peut avoir à résoudre l'analyse qualitative sont essentiellement de deux sortes :

- 1^o La recherche du tanin d'un produit pur;
- 2^o La recherche des mélanges.

Cette dernière catégorie de problèmes peut comporter :

a) La recherche des composants d'un extrait mixte non dénommé pouvant avoir une utilisation bien définie.

b) La recherche de la composition d'un extrait adulteré par coupage, le caractère frauduleux du mélange pouvant être introduit, soit par un extrait tannant de plus bas prix que l'extrait sous le nom duquel le produit est vendu, soit par un composant d'origine organique non assimilable aux tanins proprement dits, soit par un composé d'origine minérale.

On peut faire rentrer aussi dans le cadre de l'analyse qualitative, le contrôle du degré de clarification ou de décoloration d'un extrait donné.

Bien qu'un travail considérable ait été fait dans le domaine des recherches qualitatives, il reste encore beaucoup à faire pour solutionner tous les cas possibles, étant donné la complexité de la nature des matières tannantes végétales, l'apparition de nouvelles espèces et de nouveaux produits manufacturés.

C'est pour ces raisons, également, que les réactions employées ne peuvent avoir de valeur absolue. Il y a donc lieu d'interpréter leur résultat avec beaucoup de circonspection et d'éviter de conclure sur une réaction isolée.

Mais si, au contraire, on réunit tout un faisceau de preuves convergentes, établies sur des comparaisons minutieuses, avec des produits types bien caractérisés dont il est indispensable de posséder une collection complète de toute garantie, il est possible aujourd'hui, au chimiste exercé, de trancher toute question posée, sauf de rares exceptions.

I. — CARACTÉRISATION DU TANIN EN GÉNÉRAL DANS SES SOLUTIONS

Avant d'indiquer les réactions ayant une valeur qualitative propre à l'égard des différents tanins, nous rappellerons les réactifs et essais permettant de caractériser le tanin, en général, dans ses solutions.

Cette caractérisation peut être chimique ou technique.

A) Caractérisation chimique.

On utilise principalement les réactifs suivants :

1^o *Sels de fer.* — Le sel employé de préférence est l'alun de fer en solution à 1 %, qu'on ajoute avec précaution et par gouttes successives à la solution tannique suffisamment étendue. L'alun de fer, à la concentration employée, ne présente qu'une légère coloration chamois, alors que le perchlorure de fer, même en solution étendue, est encore d'une couleur jaune intense, qui, dans certains cas, peut produire une coloration mixte de la laque de fer, pouvant induire en erreur.

2^o *Solution d'émétique.* — Parmi les différentes formules proposées, le mélange suivant constitue un réactif très sensible du tanin.

Émétique.....	5 gr.
Sel marin.....	5 —
Bitartrate de potasse.....	5 —
Acétate de sodium.....	20 —
Eau.....	q. s. pour 100 cc.

Dans le cas des extraits sulfités, la précipitation est quelquefois considérablement retardée, suivant le degré de la sulfitation. Dans ce cas, l'addition d'une petite quantité de solution de chlorure d'ammonium rend immédiate la précipitation.

3^o *Solution d'acétate de zinc ammoniacale :*

Acétate de zinc pur.....	5 gr.
Ammoniaque pure 22 ^o	50 cc.
Eau distillée.....	q. s. pour 100 —

Ce réactif est nettement moins sensible à l'égard des tanins catéchiques que des tanins pyrogalliques.

4° *Solution d'un alcaloïde.* — Les alcaloïdes les plus employés sont : la strychnine et ceux du quinquina, notamment la quinine ou la cinchonine. On utilise une solution aqueuse à 0,5 % d'un sel neutre soluble, nitrate, chlorhydrate ou sulfate. Partant de la quinine ou de la cinchonine base, on mélange 0,5 gr. de la base dans un flacon jaugé de 100 centimètres cubes, avec 10 centimètres cubes d'eau distillée; on y ajoute goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré jusqu'à obtention d'une solution claire et on parfait finalement à 100 centimètres cubes (éviter soigneusement tout excès d'acide).

5° *Solution officielle de gélatine salée.* — Les solutions de gélatine précipitent le tanin, mais la formule la plus sensible est celle qui est prescrite par la méthode officielle pour vérifier l'absence de toute trace de tanin dans les solutions détannisées (1); la sensibilité de ce réactif est telle qu'il permet de déceler l'acide gallo-tannique dans 100.000 parties d'eau (2).

6° *Solution d'iode N/50 (3).* — On ajoute une très petite quantité de la solution d'iode à la solution tannique à essayer, on tiédit légèrement pour favoriser la combinaison de l'iode avec le tanin et on décèle l'iode en excès au moyen de la solution classique d'amidon.

B) Caractérisation technique.

1° *Teinture sur bandes mordancées dites « de Mulhouse » ou « de Rouen ».* — Ces bandes sont constituées par du tissu de coton léger (calicot) sur lequel on a appliqué, par impression et par bandes symétriques parallèles, des acétates des mordants les plus usités (fer, chrome, alumine, etc...) avec des doses variées. Par vaporisation, ces mordants se fixent sous forme de combinaisons insolubles.

La teinture de ces bandes se fait de préférence dans des pots de teinture chauffés au bain-marie. On utilise généralement la solution à 0,4 % de tanin préparée pour le dosage par la méthode officielle, en plongeant le tissu dans la solution à froid et en élevant graduellement la température jusqu'au bouillon qu'on maintient un temps défini, généralement un quart d'heure; finalement, on rince, on essore et on laisse sécher.

Cet essai permet d'illustrer d'une façon durable les précipités ou colorations qu'on obtient avec les sels correspondants *in vitro*. Il fait ressortir, en outre, le chromogène de la matière tannante

(1) J. I. S. L. T. C., 1926, p. 45.

(2) H. G. BENNETT, *Collegium*, 1916, p. 18.

(3) G. GRASSER, *Collegium*, 1911, p. 46.

elle-même ou du colorant naturel qui souvent l'accompagne. Comme les teintes obtenues peuvent être, suivant les tanins, assez différentes, par application rigoureusement quantitative et comparaison minutieuse, les essais de teinture sur bandes mordancées sont principalement utilisés pour la caractérisation individuelle des tanins.

2^o *Essai sommaire de tannage.* — Cet essai confirme techniquement la réaction *in vitro* à la gélatine et établit, en définitive, que la matière étudiée est réellement tannante.

On se sert pour cet essai, soit de peaux de mouton ou de chèvre, soit de *fleurs* sciées de ces mêmes peaux, qu'on peut conserver fort longtemps dans une solution boro-phéniquée indiquée par le Dr J. Gordon Parker (3 % d'acide borique et 1 % d'acide phénique cristallisé). Il est essentiel que les peaux ou les *fleurs* destinées à cet usage aient été soigneusement déchaulées et c'est une bonne précaution que de les immerger, avant leur conservation, dans une solution à 1 % de bisulfite de soude. Sortant du bain conservateur ci-dessus et avant leur emploi, on les rince dans 4 ou 5 eaux pures.

Pour l'essai, on coupe avec un carré de verre, de 9 cm. × 12 cm., des morceaux égaux, qu'on trempe dans 200 centimètres cubes de solution tannique à 2 % de tanin, placés dans un flacon d'environ 250 centimètres cubes à large ouverture, bien bouché; on agite assez fréquemment pendant la première heure et ensuite aussi souvent que possible, jusqu'à ce que la peau soit traversée, ce qui prend un temps variable suivant la matière à étudier. On retire ensuite les peaux et on les rince. Après essorage, les morceaux tannés sont épinglés sur une tablette et abandonnés à la sèche.

Cet essai peut avec avantage être utilisé pour la recherche qualitative des extraits tannants, en raison des colorations qu'il permet d'observer sur la peau après tannage et qui peuvent être assez différentes d'un tanin à l'autre; enfin, il peut être utilisé aussi pour étudier comparativement la décoloration, ainsi que la vitesse de pénétration de deux extraits tannants de même nature, mais de fabrication différente.

Pour les utilisations diverses de ces essais qui deviennent alors comparatifs, il est particulièrement indiqué d'employer de la peau déminéralisée par la méthode que nous avons indiquée au chapitre précédent (p. 54). Il a été observé, en effet, (1) que la peau déminéralisée présente une résistance marquée à la putréfaction. Dès lors, il suffit de la maintenir en vase fermé, dans de l'eau saturée de gaz carbonique, qu'on renouvelle de temps à autre, pour la conserver presque indéfiniment.

3^o *Essais sur flottillons de soie décreusée.* — On pèse au milligramme de petites flottés de soie cuite de 0,5 gr. à 1 gramme, qu'on acidule de préférence au moment de l'emploi, dans un bain d'acide acétique à 1 %. On établit ensuite un bain tannant proportionnel

(1) L. MEUNIER et P. CHAMBARD, *J. S. L. T. C.*, 1925, p. 26.

en prenant la solution préparée pour le dosage du tanin, à raison de 50 à 60 fois le poids du flottillon de soie. On suspend celui-ci à une baguette de verre, de façon que la soie plonge entièrement dans le liquide. On opère dans un pot de teinture plongé dans l'eau bouillante d'un bain-marie. On chauffe ainsi pendant une heure en *lissant*, puis on laisse refroidir. On retire le flottillon, on l'essore par torsion, le sèche à 40-50° C., le laisse revenir ensuite à l'air et le repèse.

Cet essai qui peut être utilisé pour caractériser le tanin en général, sert surtout à établir la comparaison de décoloration de certains produits tannants; il peut également permettre, par son caractère quantitatif, d'établir le pouvoir de charge sur soie.

II. — RECHERCHES QUALITATIVES DES TANINS

A la base de toute recherche qualitative, concernant un extrait tannant quelconque, qu'il s'agisse d'un extrait pur ou d'un mélange, il faut placer la détermination des caractères analytiques propres à chaque matière tannante.

Cependant, les traitements que subissent les matières premières pour leur transformation en extraits industriels, étant susceptibles de modifier les caractères analytiques, il y a lieu de déterminer ceux-ci, d'une part sur la matière tannante, d'autre part, sur l'extrait industriel garanti pur.

A) Caractérisation analytique individuelle des matières tannantes et des extraits.

A l'heure actuelle, nous possédons un nombre important de réactions : les unes séparent les matières tannantes en deux groupes : les tannins pyrogalliques et les tanins catéchiques; d'autres, colorimétriques pour la plupart, tendent à la caractérisation individuelle des matières tannantes et des extraits. Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, aucune de ces réactions ne peut être considérée comme absolue, c'est seulement par l'ensemble de leurs résultats que l'on peut arriver à différencier les tanins d'un même groupe. Enfin, nous disposons de quelques déterminations assez précises pour donner des chiffres pouvant constituer de véritables constantes des matières tannantes. Ces déterminations étant principalement utilisées pour la recherche des mélanges, nous les décrirons à un paragraphe suivant.

a) SÉPARATION EN GROUPES. — On sait que tous les tanins végétaux, chauffés à 180-200° C., se décomposent en *pyrogallol* ou en *pyrocatéchine* ou donnent ces deux produits en même temps avec des produits de décomposition secondaires, parmi lesquels on constate souvent la *phloroglucine*.

Ce sont aussi, précisément, les tanins dont les laques ferriques

sont colorées en noir bleuâtre, qui fournissent dans les conditions précédentes le pyrogallol et ceux dont les laques ferriques sont colorées en vert, qui fournissent la pyrocatéchine, d'où a été établi le principal classement rationnel des tanins en tanins *pyrogalliques* et tanins *pyrocatéchiques* ou *catéchiques*.

D'autres réactions sont venues préciser cette différenciation. Nous les indiquons ci-dessous :

1^o *Réaction à l'eau de brome.* — L'eau saturée de brome (4 à 5 gr. de brome par litre) est ajoutée goutte à goutte à 2 ou 3 centimètres cubes de solution tannique à 0,4 % de tanin, filtrée et préalablement acidulée par l'acide acétique jusqu'à odeur franche.

Les tanins catéchiques donnent immédiatement un précipité de dérivés bromés. Les tanins pyrogalliques donnent des dérivés bromés solubles qui, cependant, peuvent parfois s'oxyder progressivement et conduire à des dérivés insolubles dont il n'y a pas lieu de tenir compte.

La sulfitation des extraits de tanins catéchiques retarde, et peut même empêcher, lorsqu'elle est trop accentuée, la formation du précipité caractéristique. Il suffit alors d'ajouter une quantité plus ou moins grande de solution de chlorure d'ammonium pour obtenir la précipitation.

2^o *Réaction au formol-chlorhydrique.* — Cette belle réaction, devenue si familière fut publiée d'abord par E. STIASNY (1), puis par F. JEAN et C. FRABOT (2) et précisée finalement par E. STIASNY dans un travail collectif (3). Ces auteurs ont trouvé qu'en faisant agir, à l'ébullition, l'aldéhyde formique en présence d'acide chlorhydrique, avec les solutions de matières tannantes, les tanins catéchiques seuls donnaient des précipités volumineux et abondants diversement colorés et complètement insolubles, résultant de la condensation de la formaldéhyde avec le tanin.

On opère de la façon suivante :

A 50 centimètres cubes de la solution à 0,4 %, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré, 10 centimètres cubes de formol à 40 % et l'on fait bouillir au réfrigérant ascendant pendant une demi-heure. On refroidit et l'on filtre. Les tanins catéchiques purs ayant totalement précipité, le liquide filtré est incolore.

Dans le cas des extraits de tanins catéchiques fortement sulfités, la précipitation peut être retardée et ne pas être complète au bout d'une demi-heure d'ébullition; on obtient alors un filtrat plus ou moins coloré. Il suffit généralement, dans ce cas, de prolonger l'ébullition d'environ un quart d'heure pour obtenir la précipitation totale et par conséquent le filtrat incolore.

(1) E. STIASNY, *Der Gerber*, 1905, p. 186 et 748.

(2) F. JEAN et C. FRABOT, *Annales de Chimie analyt.*, 1907 et *Collegium*, 1907, p. 188.

(3) E. STIASNY, *Collegium*, 1911, p. 323 et 475; 1912, p. 484.

Dans le cas des extraits de tanins pyrogalliques, on n'observe, en général, aucune précipitation à chaud; par contre, certains tanins précipitent, d'ailleurs partiellement, par refroidissement; c'est le cas du Sumac et du Myrobolam. Cette exception peut aider la recherche individuelle de ces deux tanins.

D'autre part, des extraits purement pyrogalliques, mais ayant subi un traitement industriel aux sels de plomb, peuvent donner, quand on ajoute l'acide chlorhydrique, un précipité de chlorure de plomb, il y a donc lieu de tenir compte de cette observation, avant l'intervention du formol.

La réaction au formol-chlorhydrique peut être complétée de la façon suivante :

On met 10 centimètres cubes du filtrat dans un tube à essai, on ajoute 1 centimètre cube de solution d'alun de fer à 1 % et environ 5 grammes d'acétate de soude cristallisé, sans agiter; on observe la coloration bleue ou violette qui peut prendre naissance dans les couches supérieures du liquide.

Cette coloration éventuelle peut donner quelques indications sur la nature du tanin pyrogallique auquel elle correspond.

3° Réaction à l'acétate de plomb acétique. — Alors que l'acétate neutre de plomb donne un précipité avec tous les tanins, la présence d'une certaine quantité d'acide acétique empêche la précipitation des tanins catéchiques, tandis que dans les mêmes conditions, les tanins pyrogalliques sont totalement ou partiellement précipités.

La réaction s'effectue de la façon suivante :

A 5 centimètres cubes de la solution tannique à 0,4 % de tanin, placés dans un tube à essai, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide acétique à 10 % et 5 centimètres cubes de solution d'acétate neutre de plomb à 10 %.

Les tanins catéchiques ne donnent aucun précipité; cependant si les extraits correspondants sont sulfités, ils peuvent donner un léger précipité de sulfite et de sulfate de plomb, dont l'aspect est tout différent de celui du précipité formé par les tanins pyrogalliques.

Les tanins pyrogalliques donnent tous un précipité, dont il y a lieu d'observer la couleur, celle-ci pouvant faciliter la caractérisation du tanin pyrogallique examiné.

Il faut noter que le *Pistacia lentiscus*, fraude commune du Sumac, se comporte comme un tanin pyrogallique.

La réaction comporte une deuxième partie qui peut donner, dans le cas de certains tanins, des indications sur leur nature.

On procède ainsi :

Le contenu du tube à essai, dans lequel s'est effectuée la première partie de la réaction, est filtré très rigoureusement clair et 10 centimètres cubes du filtrat, reçus dans un tube à essai, sont additionnés de 2 à 3 gouttes de solution d'alun de fer à 1 % fraîchement préparée.

Dans le cas des tanins catéchiques, il se forme à la surface du

liquide une coloration verdâtre; le Mimosa, quoique étant un tanin catéchique, donne une coloration bleu-violet foncée.

Les tanins pyrogalliques donnent les colorations suivantes :

Le Myrobolam, le Sumac, le Dividivi, l'Algarobille et l'acide gallotannique une coloration bleu-violet foncée. Le bois de Châtaigner donne seulement une très faible coloration violette, alors que le bois de Chêne et la Vallonnée ne donnent aucune coloration.

Par agitation du tube à essai; la coloration, quand on l'a observée à la surface, se répartit dans tout le liquide en s'éclaircissant.

4° *Réaction au sulfure d'ammonium.* — A 25 centimètres cubes de solution tannique à 25 gr. % de tanin, on ajoute 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique concentré, on fait bouillir 1 à 2 minutes, on laisse refroidir et l'on ajoute 5 grammes de sel marin. On agite, on laisse reposer 5 à 10 minutes et l'on filtre.

Dans un tube à essai, on verse 10 à 15 gouttes de sulfure d'ammonium, 15 centimètres cubes d'eau distillée et 2 à 3 centimètres cubes du filtrat précédent.

Les tanins pyrogalliques donnent un précipité abondant.

Les tanins catéchiques ne donnent pas de précipité, même après un repos d'une nuit.

A noter les exceptions du Mimosa et du Mallet, tanins catéchiques, qui se comportent comme des tanins pyrogalliques. On utilise, d'ailleurs, cette propriété pour reconnaître ces tanins catéchiques en mélange avec d'autres tanins du même groupe.

5° *Réaction au chlorure de diazobenzène.* — Le chlorure de diazobenzène précipite les tanins catéchiques et ne précipite pas les tanins pyrogalliques.

Je cite cette réaction seulement à titre documentaire, car elle paraît n'avoir pas trouvé un accueil favorable dans les laboratoires tout au moins pour la séparation des tanins en groupes. Elle comporte, en effet, une diazotation et un dosage d'azote et la durée des opérations peut demander parfois 4 à 5 jours.

Cette réaction est plutôt appliquée à la recherche du Pistacia lentiscus, du Coriaria et du Tamarix, en mélange avec le Sumac véritable.

6° *Réaction à la Nitrosométhyluréthane* (1). Ce réactif précipite exclusivement les tanins catéchiques.

L'inconvénient de cette réaction est que la nitrosométhyluréthane émet des vapeurs irritantes et très toxiques. Il faut, d'autre part, éviter soigneusement tout milieu alcalin qui donnerait naissance au diazométhane, gaz éminemment délétère et explosif.

Je compléterai cette énumération, en rappelant quelques réactions déjà décrites dans le paragraphe concernant la caractérisation

(1) Dr W. VOGEL et CURT SCHNELLER, *Coll.*, 1923, n° 642, p. 319; *Le Cuir techn.*, 1924, p. 103.

du tanin en général, ces réactions pouvant être utilisées avec avantage pour la séparation des tanins en groupes.

Ce sont les suivantes :

7° *Solution à l'alun de fer.* — Ce réactif donne avec les tanins pyrogalliques des laques colorées en noir bleuâtre; il donne avec les tanins catéchiques des laques colorées en vert.

A noter l'exception du Mimosa qui, malgré la nature catéchique de son tanin, donne une laque noire bleuâtre.

8° *Teinture sur bandes mordancées de Mulhouse.* — Les tanins pyrogalliques donnent sur les bandes imprimées avec les mordants classiques des nuances dont l'ensemble est verdâtre, tandis que les tanins catéchiques donnent des tons dont l'ensemble est rougeâtre.

9° *Essai sommaire de lannage.* — Les morceaux de peaux tannés avec les différents extraits ou matières tannantes, examinés comparativement, présentent des tons tirant sur le vert, lorsqu'il s'agit de tanins pyrogalliques et des tons tirant sur le rouge, lorsqu'il s'agit de tanins catéchiques.

b) *SÉPARATION EN SOUS-GROUPES.* — Si, au lieu d'examiner les caractères principaux de certaines réactions de séparation des tanins en groupes (formol-chlorhydrique, acétate de plomb acétique, etc...), on considère les résultats pouvant avoir quelque utilité pour la caractérisation individuelle, on remarquera que, dans le cas des tanins pyrogalliques, ces résultats offrent des particularités souvent très tranchées, permettant de subdiviser ces tanins en deux sous-groupes. Si l'on s'adresse aux déterminations d'ordre quantitatif que nous décrivons plus loin (p. 84), on fera la même observation. Et dans l'ensemble, on sera frappé par le fait que le classement auquel on aboutit est toujours sensiblement le même : d'une part, un sous-groupe qui comprend : le Chêne, le Châtaignier, la Vallonnée, et d'autre part un deuxième sous-groupe comprenant : le Myrobolam, le Sumac, l'Algarobille, le Divi-divi.

H.-G. BENNETT a depuis longtemps (1) subdivisé ainsi le groupe des tanins pyrogalliques. Il a trouvé un certain nombre de réactions permettant le même classement.

Je citerai :

1° *Réaction au Cobalt.* — On dissout 25 grammes de carbonate d'ammoniaque dans 150 centimètres cubes d'eau distillée et l'on ajoute 2,5 gr. de nitrate de cobalt dissous dans un peu d'eau.

On ajoute 3 à 4 gouttes du réactif ainsi préparé à 6 à 7 centimètres cubes de solution tannique à 0,1 % préalablement additionnés du même volume d'eau oxygénée à 16 vol.

(1) H.-G. BENNETT, *Shoe and Leather Reporter*, sept. 17 th, 1914.

On obtient les colorations suivantes :

Tanins pyrogalliques.	{	Coloration pourpre. Classe I (les extraits de bois de Chêne et de Châtaignier, la Vallonée).
		Coloration orange. Classe II (Sumac, Myrobolams, Algarobilles, acides gallique et gallotannique).
— catéchiq.ues...	{	Coloration rouge. Classe III (Quebracho, écorce de Mimosa, Gambier).

Remarque. — J'ai obtenu des résultats particulièrement sensibles, en réduisant le plus possible la quantité d'eau oxygénée employée.

On introduit dans un tube à essais un très petit volume de solution tannique à 0,4 % de tanin (0,2 cc. par exemple), on ajoute 15 centimètres cubes d'eau distillée, une ou deux gouttes d'eau oxygénée, suivant la concentration de cette dernière et enfin 3 à 4 gouttes du réactif de H.-G. BENNETT. Les colorations obtenues dans ces conditions sont stables.

Réaction au Chromate. — L'auteur ajoute, à un volume de solution tannique à 0,4 % de tanin, un volume égal de solution de bisulfite de soude, puis 1 à 2 gouttes de solution de chromate de potassium à 10 %. Il obtient le classement suivant :

Tanins pyrogalliques.	{	Coloration pourpre. Classe I (les extraits de bois de Chêne et de Châtaignier, la Vallonée).
		Coloration rouge sang. Classe II (Sumac, Myrobolams, Algarobilles, acide gallique).

Remarque. — J'ai obtenu des résultats très nets en réduisant la quantité de solution de bisulfite.

On introduit 1 centimètre cube de la solution tannique à 0,4 % de tanin dans un tube à essai avec 10 centimètres cubes d'eau distillée, on ajoute 1 goutte de solution de bisulfite de soude du commerce et, finalement, 1 à 2 gouttes de solution de chromate de potassium à 10 %.

On obtient :

Tanins pyrogalliques.	{	Coloration rouge vif. Classe I.
		Coloration orange. Classe II.
— catéchiq.ues...		Pas de coloration.

c) CARACTÉRISATION INDIVIDUELLE. — Les réactifs et essais employés pour la caractérisation individuelle des matières tannantes et des extraits sont les suivants :

1° *Acide nitreux.* — Cette réaction s'effectue en plaçant quelques centimètres cubes de la solution dans une capsule de porcelaine, on ajoute un excès de nitrite de soude, en maintenant la température aussi basse que possible, et on ajoute finalement 3 ou 5 gouttes d'acide sulfurique ou chlorhydrique déci-normal.

Dans certains cas, la solution devient immédiatement rose ou vermillon; puis la teinte devient rouge pourpre pour passer au bleu indigo foncé. Dans d'autres cas, et particulièrement dans celui du Sumac, où la réaction est faible, la coloration est verte et même brune.

La réaction de l'acide nitreux peut être considérée comme caractérisant surtout l'acide ellagotannique.

2° Sulfate de Cuivre et Ammoniaque. — Lorsqu'on ajoute une solution de sulfate de cuivre à une infusion de matière tannante, on obtient quelquefois un précipité, particularité qui peut servir d'indication dans certains cas, mais on ne doit y attacher qu'une importance secondaire.

Lorsque, d'autre part, on ajoute de l'ammoniaque à ce mélange de tanin et de sulfate de cuivre, il se produit d'abord un précipité composé du tannate de cuivre correspondant et d'une quantité variable d'hydrate bleu d'oxyde de cuivre. Si on ajoute un excès d'ammoniaque, le précipité se dissout généralement en totalité; dans certains cas, il reste un tannate insoluble. Ce dernier cas se présente pour tous les tanins dérivés de l'acide gallotannique et pour un grand nombre de substances renfermant de l'acide protocatéchique. Pour que la réaction soit nette et comparative, il est indispensable que l'excès de sulfate de cuivre soit aussi faible que possible et qu'on opère, par conséquent, avec des volumes de solutions définis. Le réactif au sulfate de cuivre que l'on emploie doit avoir une teneur égale à 1 % de ce sel.

L'Hemlock et autres écorces de Pin, ainsi que le Gambier, se signalent tout particulièrement par la solubilité de leurs tannates de cuivre dans l'ammoniaque.

3° Chlorure stanneux et acide chlorhydrique. — Ce réactif consiste en une solution concentrée de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique.

On ajoute 10 centimètres cubes de ce réactif à 2 centimètres cubes de la solution analytique de matière tannante dans une capsule de porcelaine et on attend 10 minutes.

Dans ces conditions, les écorces de Conifères, les Mimosées et quelques autres substances donnent une coloration rose très nette. La réaction est particulièrement sensible dans le cas de l'écorce de Méléze. Si l'on plonge dans ce réactif un petit fragment de cuir tanné au Méléze, la coloration paraît instantanément.

4° Sulfite de soude. — On place un cristal de sulfite de soude dans une capsule de porcelaine et on l'imbibe avec quelques gouttes de solution tannique.

Avec les Vallonnées, on a ainsi une coloration rouge vif. D'autres matières tannantes donnent également cette réaction, mais à un degré moindre que les Vallonnées.

5° *Acide sulfurique concentré.* — On rince un tube à essai avec la solution tannante et on laisse écouler tout le liquide, de telle façon que la paroi du tube en soit simplement humectée. On verse alors avec précaution environ 1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'incliner le tube pour que l'acide forme une couche au-dessous de la solution qui a pu se rassembler. Il reste à noter la coloration que prend la surface de séparation des deux liquides. On agite alors le mélange et on étend d'eau en évitant l'échauffement du liquide.

La moitié environ des matières tannantes les plus usuelles donnent, dans ces conditions, une teinte variant du rouge cramoisi au rouge pourpre. Dans beaucoup de cas, la coloration de la liqueur diluée est rose, dans d'autres cas, cette teinte est altérée en brun ou en jaune.

6° *Eau de chaux.* — Ce réactif est un des plus utiles en raison des colorations très variées qu'il donne avec les différentes matières tannantes. La réaction se fait le mieux dans une capsule de porcelaine.

7° *Réactif de Kiliani.* — Ce réactif se compose : 1° d'une solution renfermant 1 centimètre cube de sulfate ferrique au vingtième pour 100 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable; 2° d'une solution renfermant 1 centimètre cube de sulfate ferrique au vingtième pour 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré.

On triture environ 0,15 gr. de la matière tannante desséchée avec 2 centimètres cubes d'éther acétique; la liqueur décantée (environ 1 centimètre cube) dans un tube à essai est mélangée avec 3 centimètres cubes de la solution acétique ci-dessus, puis on fait couler dessous, avec une pipette effilée, 3 centimètres cubes de la solution sulfurique, en ayant soin de ne pas mélanger les deux réactifs.

On observe alors le développement des zones colorées dans le réactif sulfurique.

8° *Réaction à l'acétate de plomb suivi d'un excès de soude caustique.* — A 5 centimètres cubes de la solution à 0,4 % de tanin, on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution d'acétate neutre de plomb à 10 %, on filtre et à une portion du filtrat on ajoute un excès de soude caustique à 10 %, le moins carbonatée possible.

Le Palétuvier ou Mangrove, le Mimosa, le bois de Chêne, le Châtaignier, les Myrobolams, les Vallonnées, les Divi-divi, les Algarobilles, l'acide gallotannique ne donnent aucune coloration.

Le Quebracho et l'Ulmo, par contre, donnent une coloration jaunâtre faible, mais distincte; le Lentisque et le Sumac donnent une coloration jaune franc; l'extrait de Cellulose sulfitique donne une coloration jaune foncé.

9° *Copeau de sapin et acide chlorhydrique.* — On imprègne un copeau de sapin de 5 centimètres de longueur sur 0,5 à 1 centimètre de largeur avec la solution tannique à 5 % d'extrait liquide, on le

laisse sécher et on l'humecte ensuite avec de l'acide chlorhydrique fumant.

Avec le Cachou vrai, le Gambier et quelques autres substances telles que la Phloroglucine, le copeau devient immédiatement violet-rouge intense. Dans un certain nombre de cas, la coloration est faible et se manifeste tardivement, quelquefois seulement au bout de quelques heures. Ce sont les cas de tannoïdes phlorogluciniques, où la phloroglucine prend seulement naissance à la suite de l'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique.

10° Teinture sur laine chromée. — On dissout la quantité d'extrait à analyser, correspondant à 2 grammes de matière sèche, dans un pot de teinture avec 250 centimètres cubes d'eau; on place ce pot dans un bain-marie bouillant, après y avoir introduit 3 grammes de laine blanche en écheveau, et on chauffe pendant 4 heures.

On retire alors du bain-marie, mais laisse la laine dans le bain encore 12 à 18 heures, on l'exprime ensuite, puis on la passe dans une solution à 1 % de bichromate de potasse à 70° C, pendant un quart-d'heure. On rince, essore et laisse sécher.

La teinture ainsi obtenue, comparée à des teintures faites avec des types garantis purs, sur laine chromée et non chromée, permet, dans beaucoup de cas, d'identifier assez facilement la nature de la substance tannante.

Le Sumac, la noix de Galle, le Châtaignier fournissent sur laine chromée une teinture verte assez claire ou jaunâtre, tandis que le Cachou, le Mimosa, le Palétuvier et le Quebracho donnent du brun plus ou moins foncé, les Myrobalams donnent du jaune, etc.

Pour compléter cet essai, on fera, par exemple, la recherche de la Catéchine ou la réaction sur copeau de sapin, qui caractérisera définitivement le Cachou par rapport au Quebracho ou au Palétuvier.

11° Réaction sur copeau de pin des extraits et de leurs produits de dissociation dans la fusion à la polasse. — Cette réaction, due à LAUFFMANN (1), complète celle du copeau de bois de sapin et de l'acide chlorhydrique.

Ce qui en fait la particularité originale, c'est que l'auteur utilise la propriété que possèdent les substances qui donnent la coloration, d'être solubles dans l'éther, pour les séparer de la solution tannique naturellement colorée. La réaction est ainsi rendue plus distincte.

On opère de la façon suivante :

On dissout 2 grammes d'extrait sec, ou la quantité correspondante d'extrait liquide dans 100 centimètres cubes d'eau. On agite ensuite deux fois successivement la solution avec 50 centimètres cubes d'éther; on distille l'éther et l'on reprend le résidu avec environ 5 centimètres cubes d'eau. Dans la solution ainsi obtenue, on laisse le copeau de pin en contact pendant 15 minutes, on le fait

(1) LAUFFMANN, *Coll.*, 1919, p. 293.

sécher le même temps à l'étuve à eau et on l'humecte ensuite avec l'acide chlorhydrique fumant.

L'auteur opère aussi sur les produits de dissociation des tanins dans la fusion à la potasse. On procède ainsi : on pèse 2 grammes d'extrait sec dans un grand creuset d'argent et l'on recouvre de 20 centimètres cubes de lessive de potasse à 100 grammes % d'eau.

On mélange bien avec un agitateur et évapore l'eau sur une toute petite flamme; ensuite, sur une flamme plus forte, on continue à chauffer jusqu'à ce qu'en remuant on ait une masse pâteuse, uniforme, devenant consistante, grumeleuse et cassante.

On reprend alors cette masse dans le creuset avec de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bouillonnement. On transvase dans un gobelet de verre, en rinçant bien, et l'on neutralise parfaitement avec de l'acide sulfurique ou de la lessive de soude, si l'on a dépassé. On laisse refroidir.

On agite ensuite ce liquide par deux fois avec 50 centimètres cubes d'éther et l'on continue comme précédemment.

12^o *Réaction cobaltique de Schell* (1). — Cette réaction est basée sur la coloration que possède la laque de l'hydrate de cobalt avec le tanin en présence d'ammoniaque et à l'exclusion de toute oxydation. La coloration de la laque obtenue est variable suivant la nature du tanin, c'est pourquoi cette réaction peut être utilisée pour la caractérisation individuelle. Cependant, elle est principalement employée pour la recherche du Palétuvier (ou Mangrove) dans les extraits de Quebracho.

Elle s'effectue de la façon suivante :

20 centimètres cubes de la liqueur tannique analytique (renfermant environ 0,4 % de tanin) sont préalablement chauffés jusqu'à l'ébullition pour chasser l'air; ils sont ensuite rapidement refroidis et recouverts d'éther de pétrole pour empêcher l'accès de l'air; on ajoute alors 1 centimètre cube d'une solution à 20 % de chlorure de cobalt et 1 centimètre cube d'ammoniaque concentrée (20 % de NH_3) et on agite doucement au moyen d'une baguette de verre. Il est commode d'utiliser pour cet essai des tubes à essai gradués.

Les résultats obtenus dans ces conditions figurent dans le tableau ci-dessous :

EXTRAITS	LAQUE COBALTIQUE	EXTRAITS	LAQUE COBALTIQUE
Quebracho argentin	Gris verdâtre.	Tizerah (brut ou	Gris bleuâtre.
Quebracho sulfité.	Gris verdâtre.	sulfité).....	Vert olivâtre.
Mangrove.....	Violet terne.	Châtaignier.....	Kaki.
Cachou cubique...	Réséda.	Sumac.....	Vert cendré.
Pin.....	Vert d'eau sombre.	Divi-divi.....	Vert foncé.
Mimosa.....	Bleu grisâtre clair.	Vallonées.....	Rose terne.
		Gonakié.....	

(1) D^r SCHELL, *Collegium*, 1912, p. 495 et *J. S. L. T. C.*, 1918 p. 284.

Je rappellerai, enfin, que d'autres réactions déjà citées plusieurs fois, déjà décrites dans les paragraphes concernant la caractérisation du tanin en général et la séparation des tanins en groupes peuvent être utilisées avec profit pour la caractérisation individuelle. Il est indispensable toutefois, pour cette dernière application, d'effectuer des essais comparatifs avec des types de matières tannantes ou d'extraits garantis purs.

J'ajouterai que l'emploi de ces mêmes réactions pour les différentes phases de l'analyse qualitative des tanins, en souligne l'intérêt tout particulier.

Il s'agit des réactions suivantes :

13° *Réaction à l'alun de fer.* — Les précipités ou colorations que l'on obtient avec le sulfate double de fer et d'ammoniaque à 1 % sont en général très intenses, elles varient du noir bleuâtre au vert suivant qu'il s'agisse de tanins pyrogalliques ou de tanins catéchiques. Cependant, si l'on opère sur des solutions suffisamment étendues et que l'on verse les réactifs avec précaution, les teintes que l'on obtient avec les différentes matières tannantes appartenant à un même groupe peuvent aider à leur caractérisation. Dans beaucoup de cas, la coloration qu'on observe au début et qui doit être considérée comme la vraie caractéristique de la substance essayée, passe rapidement à l'olive foncé ou au brun, en présence d'un excès de fer, probablement par suite d'oxydation ou de décomposition du tanin.

14° *Réaction à l'acétate de plomb acétique.* — Cette réaction, ainsi qu'il a été signalé lors de sa description (p. 74) peut aider à caractériser certaines matières tannantes, soit par l'observation de la coloration des précipités plombiques obtenus, soit par l'observation de la coloration qu'on obtient par addition d'alun de fer aux filtrats.

15° *Teinture sur bandes mordancées de Mulhouse.* — La caractérisation individuelle de nombreuses matières tannantes et extraits au moyen de cet essai décrit p. 70 est basé sur la différence souvent très grande des teintes qu'on obtient d'un tanin à l'autre, notamment dans le cas des tanins catéchiques.

16° *Essai sommaire de tannage.* — C'est aussi sur des différences de coloration qu'est basé l'emploi de cet essai décrit p. 71 pour la caractérisation individuelle des matières tannantes et des extraits.

d) *CARACTÉRISATION DE LA SULFITATION.* — La sulfitation caractérisant, en général, les extraits de tanins riches en insolubles, il est intéressant, au point de vue analytique, de reconnaître si l'extrait auquel on a affaire a subi un traitement au sulfite ou bisulfite alcalin.

Rappelons que la sulfitation détermine souvent des effets de

retard plus ou moins marqués dans la précipitation des tanins en général par le réactif à l'*émétique* et des tanins catéchiques par le réactif à l'*eau de brome*. L'addition d'une quantité plus ou moins grande de solution de chlorure d'ammonium rend immédiate la précipitation.

On peut donc dire que le fait de déterminer la précipitation, en pareil cas, par addition de chlorure d'ammonium donne une forte présomption de sulfitation de l'extrait. Ce n'est qu'une présomption et l'on peut avoir affaire à des solutions d'extraits faiblement sulfités donnant une précipitation immédiate avec l'un et l'autre réactifs signalés.

Les extraits fortement bisulfités se reconnaissent aisément à leur odeur d'acide sulfureux; surtout si on les chauffe légèrement.

Dans le cas des extraits faiblement sulfités, on procède de la façon suivante :

A 5 centimètres cubes de la solution analytique fraîchement préparée en utilisant de l'eau tiède, on ajoute 1 à 2 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué, dans un tube à essai; on laisse tomber aussitôt dans la solution acide quelques parcelles de zinc pur granulé et on recouvre immédiatement le tube à essai avec un papier à l'acétate de plomb. En présence de traces de sulfites, l'hydrogène naissant réduit l'acide sulfureux mis en liberté par l'acide sulfurique, en hydrogène sulfuré, qui réagit sur le sel de plomb du papier, en produisant, suivant les quantités en présence, une tache brune ou noire de sulfure de plomb.

Si la réaction ne se produit pas à froid, on dispose le tube dans de l'eau chaude pour activer éventuellement le dégagement de traces d'hydrogène sulfuré.

B) Recherche du tanin d'un extrait pur.

Le problème pratique correspondant, consiste à rechercher si un extrait tannant, vendu sous une dénomination précise, représente bien la matière tannante désignée.

Avant de faire une seule des réactions de caractérisation énumérées, on examine toujours attentivement l'échantillon auquel on a affaire. S'il s'agit d'un extrait liquide, l'odeur donne souvent une indication utile, ainsi dans le cas des extraits de Châtaignier, de Myrobolam, dans le cas des extraits sulfités.

Il y a lieu, toujours, de reconnaître si l'extrait se dissout facilement ou non, s'il donne une coloration normale et si la solution, plus ou moins limpide à chaud, se trouble par refroidissement.

Remarquons que, dans bien des cas, l'analyse qualitative proprement dite est précédée du dosage du tanin et que toutes les observations ci-dessus auront été faites au cours de la préparation de la solution analytique; ces observations sont alors complétées de l'examen des chiffres de tanins, de non-tanins, d'insolubles, compte tenu de la concentration de l'extrait, ces chiffres ayant leur intérêt au point de vue qualitatif.

On effectue alors un certain nombre des réactions précédemment décrites et il est bien évident que le choix de ces dernières dépend de la nature de l'échantillon à examiner. Dans tous les cas, on choisit les réactions capables de donner les caractères analytiques les plus spécifiques. C'est ainsi que si l'on a à identifier un extrait de Châtaignier, la réaction à l'acétate de plomb acétique est particulièrement indiquée, cette réaction pouvant alors renseigner à la fois sur la nature de l'extrait, sur son coupage éventuel, soit avec un tanin catéchique, soit avec un tanin pyrogallique. Mais, quel que soit son intérêt, la réaction employée doit toujours être complétée d'un certain nombre d'autres réactions, choisies parmi celles qui éliminent le mieux les tanins les plus voisins du tanin considéré. Enfin, pour que ces réactions aient leur moindre valeur, nous rappelons qu'elles doivent être effectuées comparativement avec des types d'extraits garantis purs.

C) Recherche des mélanges d'extraits.

Qu'il s'agisse de mélanges d'extraits à caractère frauduleux ou non, les réactions qui peuvent être mises en œuvre pour la recherche de leurs constituants sont les mêmes, seul le choix de ces réactions à essayer peut varier.

On peut dire que toutes les réactions que nous avons décrites peuvent être utiles dans certains cas; cependant il en est qui se distinguent par leur emploi plus général. Ce sont les réactions et essais suivants :

- Alun de fer,
- Eau de brome;
- Formol-chlorhydrique;
- Acétate de plomb acétique;
- Réaction de Schell;
- Teinture sur bandes mordancées de Mulhouse;
- Essai sommaire de tannage.

a) DÉTERMINATIONS D'ORDRE QUANTITATIF.

En dehors de ces réactions, il existe un certain nombre de déterminations d'ordre quantitatif, capables de rendre de grands services, soit pour fixer la nature des constituants d'un mélange, soit pour aider à l'établissement des proportions probables de ses constituants. Nous les décrivons ci-après.

1^o *Détermination du coefficient de solubilité dans l'éther acétique ou l'acétate d'amyle* (1). — Dans un entonnoir à séparation de 100 centimètres cubes, on agite 25 centimètres cubes de solution

(1) STIASNY et WILKINSON, *Collegium*, 1911, p. 325.

tannique analytique filtrée, avec des doses répétées de 25 centimètres cubes d'acétate d'éthyle jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus rien et reste incolore, ce qui nécessite, en général, trois extractions; comme l'acétate d'éthyle pur et anhydre est passablement soluble dans l'eau, il y a lieu de faire passer un courant d'air à travers la solution aqueuse pendant environ 10 minutes, afin d'entraîner l'éther acétique dissous.

On évapore ensuite 20 centimètres cubes de la solution tannique épuisée par l'éther acétique et on détermine comparativement à la solution initiale, le résidu sec à poids constant. La différence des deux résultats, rapportée à 100 parties de solubles totaux de la solution initiale, donne le coefficient de solubilité dans l'éther acétique.

On opère de la même façon dans le cas de l'acétate d'amyle, qui a l'avantage d'être moins volatil et surtout d'être insoluble dans l'eau. Les chiffres obtenus avec l'acétate d'amyle correspondent pratiquement à ceux obtenus avec l'acétate d'éthyle.

Il faut noter que la sulfitation des extraits produit une perturbation profonde dans la solubilité.

2° *Détermination du coefficient de solubilité dans l'alcool* (1). — Dans un ballon jaugé à 100 centimètres cubes, on met 10 centimètres cubes de solution tannique analytique et on complète à 100 centimètres cubes par de l'alcool à 95°. Après avoir bien mélangé, on laisse au repos pendant 1 heure, puis on filtre le précipité formé, évapore 50 centimètres cubes du filtrat et sèche à poids constant. La différence entre ce poids et celui du total soluble de 5 centimètres cubes de la solution initiale, rapportée à 100 parties de totaux solubles, représente le coefficient de solubilité dans l'alcool.

On peut tirer dans beaucoup de cas, un excellent parti des caractères de solubilité.

STIASNY recommande cet essai pour déceler : le Mangrove dans le Quebracho, le Myrobolam dans le Châtaignier et dans le Chêne, la Cellulose sulfitique dans le Quebracho et le Lentisque dans le Sumac.

3° *Détermination de l'indice molybdique* (2). — On dissout une quantité d'extrait correspondant approximativement à 4 grammes de tanin, dans de l'eau distillée et on complète la solution à 250 centimètres cubes; cette solution, 4 fois plus concentrée que la solution analytique, est filtrée claire sur papier convenable.

10 centimètres cubes du filtrat sont mélangés dans un vase à précipité sec, avec 10 centimètres cubes d'un réactif composé de volumes égaux d'une solution à 10 % de molybdate d'ammoniaque et d'une solution à 15 % de chlorure d'ammonium.

On laisse réagir pendant 2 heures en agitant fréquemment le mélange; au bout de ce temps, la précipitation est pratiquement

(1) STIASNY et WILKINSON, *Collegium*, 1911, p. 326.

(2) R. LAUFFMANN, *Collegium*, 1913, p. 10.

complète. On filtre sur un petit filtre en papier dans un autre vase sec; 10 centimètres cubes de ce nouveau filtrat (mesurés avec une pipette séchée, pour éviter toute perte de liquide par un rinçage préalable) sont évaporés dans une des capsules plates utilisées pour le dosage du tanin.

Le restant du filtrat, y compris le mouillage de la pipette employée précédemment, est ensuite passé soigneusement dans une capsule en porcelaine de 300 centimètres cubes; le précipité sur le filtre est dissous dans de l'eau très chaude et la solution est ajoutée dans la capsule, en lavant le filtre avec soin.

Les liquides précédents, ainsi réunis, sont ensuite évaporés et réduits à 40 centimètres cubes que l'on passe dans une capsule plate et évapore à siccité.

Les deux résidus sont séchés à l'étuve, à poids constant. La différence de poids entre ces deux résidus correspond directement au poids du précipité.

On détermine, d'autre part, le soluble total de la solution tannique sur 10 centimètres cubes, en évaporant et desséchant à poids constant.

Ensuite, on dilue 125 centimètres cubes de la solution tannique initiale, filtrée, à 500 centimètres cubes et on détermine les non-tanins de cette solution selon la méthode d'analyse dite « au filtre-cloche ».

Au moyen de ces différentes déterminations, on établit l'indice molybdique de la manière suivante :

Poids du résidu de la solution qui contient le précipité, soit.....	0 7900
— du résidu du filtrat du précipité, soit.....	0,5920
Poids du résidu.....	0 1980
— du résidu de 10 centimètres cubes de la solution initiale filtrée, soit.....	0,1805
Non-tanins de 10 centimètres cubes de cette même solution, soit.....	0,0268
d'où tanin absorbable dans 10 centimètres cubes.....	0,1537

Étant donné qu'à 153,7 mgr. de tanin absorbable correspondent, dans cet exemple, 198 milligrammes de précipité molybdique, l'indice molybdique sera le chiffre se rapportant à 100 milligrammes,

soit $x = \frac{198 \times 100}{153,7}$, d'où $x = 128,8$.

Les tableaux faits par LAUFFMANN montrent que cet essai permet de différencier des sous-groupes, aussi bien parmi les tanins pyrogalliques que parmi les tanins catéchiques; il peut être employé avec profit pour la recherche du Mangrove dans l'extrait de Quebracho et pour celle du Myrobolam dans les extraits de Châtaignier et de Chêne.

4^o Méthode de van Gijn et van der Waerden (1). — Ce procédé est basé sur la caractérisation et le dosage éventuel du furfurole ou du méthyl-furfurole, provenant de l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique,

(1) VAN GIJN et VAN DER WAERDEN, *Collegium*, 1913, p. 639.

des pentosanes ou des pentoses et de leurs dérivés méthylés, que l'on rencontre parmi les matières sucrées qui accompagnent les matières tannantes végétales.

L. VAN GIJN et H. VAN DER WAERDEN ont signalé que les extraits de Quebracho ne contiennent que des traces de pentoses et pas de méthyl-pentosés, tandis que l'extrait de Mangrove ne contient que ces derniers.

Comme d'autre part, le furfurophloroglucide est noir et son dérivé méthylé rouge, que le premier est insoluble dans l'alcool à 96° bouillant, alors que le second y est intégralement soluble, il est permis d'entrevoir, par cette caractérisation, une base scientifique plus sûre que les précédentes pour constater la présence du Mangrove dans le Quebracho.

Les auteurs ont ainsi réussi à reconnaître un minimum de 10 % de Mangrove en mélange avec du Quebracho non sulfité.

La présence d'extraits sulfités serait gênante, au point de réduire la limite minimum décelable à 25 %, mais on évite cet inconvénient dû aux sulfites en oxydant ces derniers par chauffage de la solution tannique avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

La méthode appliquée aux extraits les plus usuels a donné des résultats qui montrent que son emploi peut aider à solutionner d'autres problèmes, parmi lesquels la recherche du Myrobolam dans l'extrait de Châtaignier et dans l'extrait de Chêne.

Le dosage des pentoses par les furfurophloroglucides a été poussé à un haut degré de perfectionnement par les travaux de B. TOLLENS (1) et E. KROBER (2) et c'est de ces travaux que découle la technique à suivre pour l'application aux matières tannantes et extraits.

Mode opératoire. — VAN GIJN et VAN DER WAERDEN proposent de prendre pour le dosage, 10 grammes par échantillon liquide, et 5 grammes par échantillon sec.

On place l'extrait pesé dans un ballon à distillation avec tube latéral, d'une contenance d'un litre, dans lequel se trouvent déjà 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 12 % de HCl (soit 1.060 de densité). On ajoute quelques fragments de porcelaine et, au besoin, un peu de paraffine liquide pour éviter les soubresauts et la mousse excessive.

Si l'extrait est sulfité, on chauffe d'abord 1/4 d'heure au réfrigérant à reflux, après avoir ajouté de la solution d'iode en quantité suffisante pour oxyder tous les sulfites. Un excès éventuel d'iode n'est pas gênant, mais il est essentiel que le liquide à distiller contienne 12 % de HCl.

On distille ensuite, soit à feu direct, soit au bain d'huile, à 145° C.

On doit distiller à vive allure, pour que 30 centimètres cubes distillent en 4 minutes environ et, pour chaque portion de 30 centi-

(1) *Zeitschr. f. physiologische Chem.*, 1902, t. 36, p. 239.

(2) *Journ. f. Landwirtschaft*, 1900 p. 355 et 1901, p. 7.

mètres cubes de distillat recueilli, on ajoute dans le ballon, au moyen d'un entonnoir à robinet passant dans le bouchon, 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 12 % de HCl.

On continue la distillation jusqu'à ce qu'une goutte du distillat ne donne plus de réaction, ou seulement une coloration rose très atténuée, sur un papier filtre imprégné d'acétate d'aniline (en cas de méthylfurfurol seul, coloration jaune au lieu de rouge).

En général, un volume de 420 à 450 centimètres cubes de distillat est suffisant. Un excès de distillation ne nuit pas, mais il est inutile de diluer outre mesure le distillat, dans lequel le phloroglucide est légèrement soluble.

On complète finalement le distillat avec la solution chlorhydrique à 12 % de HCl, à un volume déterminé, soit 450 ou 500 centimètres cubes, on filtre la paraffine qui a pu être entraînée et ajoute à une fraction de volume donnée, par exemple 100 centimètres cubes, le double de la quantité théorique de phloroglucine correspondant au furfurol à prévoir.

Cette phloroglucine est préalablement dissoute dans un peu d'acide chlorhydrique à 12 % de HCl. Un excès de phloroglucine ne nuit pas, mais il est coûteux; en mettant 200 milligrammes par essai, on est à peu près certain d'avoir toujours une quantité suffisante.

Lors de l'addition de la phloroglucine, il y a lieu de noter les changements de coloration caractéristiques qui peuvent se produire. Avec l'extrait de Quebracho pur, le liquide devient tout d'abord jaune, puis vert, et enfin, il se forme graduellement, plus ou moins d'un précipité noir-verdâtre de furfurolphloroglucide, alors que le liquide surnageant se décolore.

Avec l'extrait de Mangrove, le liquide, également jaune au début, vire ensuite au rouge pour laisser finalement déposer un précipité rouge, devenant rouge-brun au repos, de méthylfurfurolphloroglucide.

On laisse le précipité formé se déposer pendant 15 à 24 heures et filtre ensuite sur creuset Gooch garni d'amianté, taré après séchage à 98-100° C. jusqu'à poids constant; on lave à la trompe à vide avec exactement 150 centimètres cubes d'eau distillée et on sèche le creuset dans un flacon à tarer à 98-100° C., pendant 4 heures.

L'augmentation de poids représente la somme des phloroglucides en présence.

A la quantité pesée de furfurolphloroglucide (très hygrométrique) on ajoute 0,00095 gr. (quatre-vingt-quinze centièmes de milligramme) par 100 centimètres cubes de distillat, pour compenser la quantité du composé restée dissoute dans ce volume.

Pour séparer le méthylfurfurolphloroglucide, on traite ensuite sur creuset Gooch, par 30 centimètres cubes d'alcool à 95°, à 60° C. dans lequel seul le dérivé méthylé est soluble, lave avec 50 centimètres cubes d'alcool et repèse le creuset après séchage à 98-100° C. à poids constant. La perte de poids représente le méthylfurfurolphloroglucide.

* * *

En dehors des déterminations d'ordre quantitatif, il existe actuellement, pour la recherche des mélanges d'extraits, des méthodes plus nouvelles, basées sur des principes tout à fait différents et très scientifiques.

Ce sont ces méthodes que je décris ci-après.

b) UTILISATION DU PHÉNOMÈNE DE FLUORESCENCE
DANS LES RECHERCHES QUALITATIVES DES TANINS.

M. le Professeur L. MEUNIER a eu, le premier, l'idée d'utiliser les radiations ultra-violettes invisibles de la lumière de Wood, pour l'analyse qualitative des matières tannantes et des extraits.

Son premier résultat est la découverte du caractère le plus remarquable du Quebracho, commun d'ailleurs au Tizerah (1), et qui consiste en la fluorescence jaune magnifique d'une intensité considérable que présentent sur une coupe fraîche, le bois de Quebracho et celui du Tizerah examinés à la lumière de Wood.

Sur les coupes anciennes, où la surface est oxydée, la fluorescence disparaît complètement. Si, au lieu d'observer les bois de Quebracho et de Tizerah, on examine leurs extraits aqueux, on constate que ces solutions ne présentent qu'une fluorescence extrêmement faible; par contre, si on trempe dans ces solutions un support convenable, à grande surface, et qu'on le présente ensuite à la lumière de Wood, on voit apparaître immédiatement la belle fluorescence caractéristique.

La teinte de cette fluorescence varie un peu avec la nature du support, comme l'indique le tableau suivant :

NATURE DU SUPPORT	FLUORESCENCE avant l'imprégnation	FLUORESCENCE après l'imprégnation
Papier filtre légèrement en-collé.....	Violacée très faible.	Jaune vif très intense.
Laine.....	Bleu faible.	Jaune clair très intense.
Coton.....	Nulle.	Jaune vif très intense.
Soie de viscose.....	—	Jaune très clair très intense.
— de nitro-cellulose non dénitrée.....	—	Nulle.
— de nitro-cellulose déni- trée.....	—	Jaune clair très intense.
Soie d'acéto-cellulose.....	Violacée très faible.	Jaune vif très intense et très pur.
Soie naturelle décreusée....	Violacée très faible.	Jaune vif très intense et très pur.

La matière de support qui se prête le mieux à la manifestation de la fluorescence est la soie d'acéto-cellulose, ou encore l'acéto-cellulose brute. L'immersion de ces substances pendant quelques secondes, dans une solution étendue de Quebracho sulfité ou non,

(1) L. MEUNIER et A. BONNET, *Le Cuir*, 1925, p. 251.

leur communique immédiatement une fluorescence jaune, éclatante, qui est certainement la plus belle qu'il soit possible d'obtenir sur fibre.

La sensibilité de la réaction est telle qu'elle donne des résultats très nettement positifs avec 10 milligrammes d'extrait de Quebracho sulfité à 30° B., dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, soit une solution à 1/10.000.

Si on soumet un extrait de Quebracho à l'analyse tannique par la poudre de peau, on constate que celle-ci acquiert la fluorescence jaune, mais beaucoup moins vive que celle de la toile de coton ou du papier servant à la filtration après détannisation. Si on abandonne la poudre de peau tannée au contact de l'air, elle s'oxyde et perd sa fluorescence. La solution des non-tanins présente également une réaction positive à la lumière de Wood.

Les laques métalliques obtenues par réaction des solutions aqueuses d'extrait de Quebracho ou de Tizerah sur les sels correspondants, en présence de sel marin et d'acétate de soude, ne présentent pas la moindre fluorescence.

Si on passe dans ces solutions des bandes de Mulhouse, on constate que les diverses laques obtenues restent obscures à la lumière de Wood; les parties du calicot qui n'ont pas reçu de mordant présentent évidemment la fluorescence jaune habituelle.

Les auteurs ont recherché pourquoi le Quebracho et le Tizerah étaient les seules matières tannantes végétales présentant ces phénomènes de façon si caractéristique.

Or, PERKIN et GUNNELL (1) ont démontré en 1896 que le « Quebracho Colorado » de l'Amérique du Sud renfermait, en dehors du tanin catéchique normal, une matière colorante jaune qu'ils identifièrent avec la *fiseline* du Fustet.

Les auteurs ont alors étudié la fluorescence du bois et des extraits de Fustet et ils ont constaté qu'elle était rigoureusement identique à celle du Quebracho, ce qui confirme d'abord les travaux de PERKIN et GUNNELL et ce qui démontre ensuite la présence de la fisetine dans le Tizerah du Maroc utilisé en coupages frauduleux de l'extrait de Quebracho.

La fluorescence exceptionnelle comme intensité, fournie par les extraits de Quebracho et de Tizerah, permet de reconnaître la présence de ces extraits dans un mélange quelconque, renfermant à la fois des tanins pyrogalliques et des tanins catéchiques.

c) EXAMEN MICROSCOPIQUE DES RÉSIDUS DE CENTRIFUGATION DES EXTRAITS TANNANTS.

P. CHAMBARD (2) a soumis à l'examen microscopique les dépôts obtenus par centrifugation des principaux extraits tannants. Il a retrouvé des éléments provenant sans doute du tissu du végétal employé à la fabrication de l'extrait : débris de cellules, de fibres, de

(1) PERKIN et GUNNELL, *Journ. Chem. Soc.*, 69, 1303.

(2) CHAMBARD et HUGONIN, *J. S. L. T. C.*, 1923, p. 557.

cristaux divers ou autres formations cellulaires. Dans de nombreux cas, ces éléments ne peuvent servir à l'identification du végétal.

Par contre, l'examen du résidu donné par l'extrait de Myrobolam laisse voir des débris de cellules du parenchyme, des vaisseaux fibro-vasculaires et, en grande abondance, des corpuscules incolores, transparents et plus ou moins enflés en forme de navette ou de senence de courge; ils mesurent 5 à 15 microns.

Ces éléments qui sont cristallins se dissolvent dans l'alcool chaud, recristallisent par refroidissement; mis en suspension dans l'eau, ils se colorent en bleu-noirâtre avec les sels de fer. Ils peuvent être une forme cristalline du tanin du Myrobolam.

Ces éléments n'ont été retrouvés dans aucun autre extrait examiné, leur abondance est telle qu'ils permettent l'identification aisée d'un mélange quelconque contenant moins de 15 % d'extrait de Myrobolam.

L'auteur recommande la technique suivante :

15 à 20 centimètres cubes de l'extrait préalablement bien agité, et dont la concentration peut varier entre 15 et 25° B., sont centrifugés pendant 20 minutes, à la vitesse de 4.000 tours à la minute. On décante avec précaution l'extrait, de manière à ne conserver que le dépôt qui s'est formé à la partie inférieure du tube de la centrifugeuse.

A l'aide d'un petit agitateur, on monte une parcelle du résidu sur une lame, dans une goutte de glycérine et l'on examine au microscope sous un grossissement de 300 diamètres.

Il est intéressant de noter que la glycérine dissout un grand nombre de matières insolubilisées par l'eau; elle dissout en particulier, complètement, les phlobaphènes du Quebracho naturel. On élimine ainsi, par son emploi, la plus grande partie du résidu amorphe gênant.

Récemment, de la BRUÈRE, reprenant la méthode de P. CHAM-BARD, est parvenu à résoudre un problème sans solution satisfaisante jusqu'alors et qui consiste dans la recherche de l'extrait de Châtaignier, même en petite quantité, dans l'extrait de Chêne (1).

L'auteur a examiné des extraits purs de Châtaignier et de Chêne et des mélanges de ces deux extraits au point de vue : 1° de la forme des insolubles obtenus par centrifugation des solutions diluées; 2° de l'action de ces insolubles sur la lumière polarisée (examen au microscope entre nicols croisés).

Il a obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

	Forme	Action sur la lumière polarisée entre nicols croisés
Châtaigniers purs industriels.....	Irrégulière.	Actifs.
Chêne pur obtenu au laboratoire.....	Arrondie.	Inactifs.
Chênes purs industriels.....	—	—
Différents mélanges d'extraits de Châtaignier pur et de Chêne pur.....	Irrégulière.	Actifs.
Insolubles provenant de lessivage à l'eau de cuirs tannés à l'extrait de Chêne pur...	—	Inactifs.

(1) DE LA BRUÈRE, *Le Cuir techn.*, 1926. p. 310.

D'autre part, les insolubles d'extraits de Palétuvier, de Mimosa, de Quebracho, de Sumac sont inactifs. Ceux du Myrobolam sont actifs, mais se différencient facilement de ceux du Châtaignier par la forme en navette de beaucoup d'entre eux.

Il est donc possible, en examinant les insolubles en lumière polarisée, de déceler une petite quantité d'extrait de Châtaignier dans un extrait de Chêne, mais non pas une petite quantité d'extrait de Chêne dans un extrait de Châtaignier.

d) UTILISATION DES SPECTRES D'ABSORPTION
DES EXTRAITS TANNANTS
DANS L'ULTRA-VIOLET POUR LES RECHERCHES QUALITATIVES.

La spectroscopie, qui permet de repérer dans le spectre visible des raies ou des bandes d'absorption assez caractéristiques pour les matières colorantes, ne donne que bien peu de résultats pour les extraits tannants. DE LA BRUÈRE (1) a pensé à recourir aux spectres d'absorption de ces derniers dans la région ultra-violet, espérant obtenir des résultats pratiquement utilisables dans l'analyse qualitative des extraits tannants.

L'auteur a employé pour cette étude un spectrographe à prisme de quartz et un spectrophotomètre pour ultra-violet.

Les résultats obtenus sont indépendants, dans de larges limites, du temps de pose, de l'intensité de la source de lumière et de la vitesse de rotation des secteurs. Ces résultats sont fonction du coefficient d'extinction, qui est porté en ordonnée et de la longueur d'onde, qui est portée en abscisse. Des courbes peuvent être tracées directement sur les photographies. Elles sont caractéristiques pour les extraits examinés :

- Extrait de Quebracho soluble à chaud;
- de Quebracho soluble à froid;
- d'écorce de Mimosa.
- de Mangrove.
- de Myrobolams.
- de Chêne.
- de Châtaignier;
- de Sumac.

Les extraits de tanins catéchiques donnent des courbes présentant un maximum et un minimum très nets; de même l'extrait de Sumac. Tous les autres extraits de tanin pyrogalliques donnent des courbes sans maximum ni minimum.

La méthode spectrophotométrique dans l'ultra-violet peut être appliquée utilement à la recherche des mélanges d'extraits.

Les courbes qu'a obtenues l'auteur dans le cas de mélanges de Châtaignier et Quebracho et de Châtaignier et Mangrove sont assez

(1) DE LA BRUÈRE, *Chimie et Industrie*, 1924, 1, p. 8.

significatives pour permettre de différencier deux mélanges contenant des proportions différentes de chaque constituant.

Enfin, il a été possible de déterminer les proportions d'un mélange de Châtaignier et de Myrobolam en comparant sa courbe d'absorption avec celles de mélanges de ces deux tanins en proportions connues.

e) RECHERCHE DE LA CELLULOSE SULFITIQUE

(*Extrait de pulpe de bois, lessive sulfiteuse, Wood extract, etc...*)

Cette recherche s'opère principalement au moyen des réactions suivantes :

1^o *Réaction de Procter-Hirst* (1). — A 5 centimètres cubes de solution analytique filtrée claire, placés dans un tube à essai, on ajoute un demi-centimètre cube d'aniline pure; on agite vivement le mélange et on ajoute, immédiatement et exactement, 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré.

En l'absence d'extrait de pulpe, on obtient une liqueur claire; au cas contraire, il se forme un trouble plus ou moins dense, qui augmente par le repos. L'attente de ce trouble ne doit pas durer plus de 15 minutes.

Avec une addition supérieure à 5 % d'extrait de pulpe, le trouble formant un précipité floconneux s'effectue immédiatement; en dessous de 5 %, il se produit plus ou moins tardivement.

Les extraits tannants qui ont été préparés sous pression (surtout en présence de sulfites alcalins), donnent une réaction positive très faible et souvent tardive, étant donné qu'à environ 2 kilogrammes de pression, la lignine du bois s'hydrolyse et entre en solution.

Remarques. — La réaction de PROCTER-HIRST est également positive avec les tanins synthétiques dérivés du phénol, crésol, etc... Pour différencier la Cellulose sulfiteuse des tanins synthétiques, STIASNY recommande la réaction suivante :

10 centimètres cubes d'une solution à environ 5 % de l'extrait sont bien mélangés avec une à deux gouttes d'alun à 1 % et 5 grammes d'acétate d'ammoniaque solide.

Quand il s'agit d'un tanin synthétique, la solution reste claire, même après 24 heures, tandis qu'avec la Cellulose sulfiteuse, on a un précipité floconneux.

Il faut faire remarquer d'autre part que si l'extrait de Cellulose sulfiteuse ou le tanin synthétique se trouve en mélange avec des tanins végétaux, la réaction de STIASNY sera impuissante à différencier la Cellulose sulfiteuse du tanin synthétique par le fait que, dans les mêmes conditions, les tanins végétaux précipitent.

(1) PROCTER et HIRST, *Collegium*, 1909, p. 185.

2^o *Réaction d'Appelius et Schmidt.* — 10 centimètres cubes de solution tannique analytique (la filtration n'est pas nécessaire) sont bouillis peu de temps avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 25 %. La solution est alors refroidie et filtrée, si elle n'est pas claire.

50 centimètres cubes de cette solution filtrée sont additionnés dans un Erlenmeyer, de 20 centimètres cubes de solution de Cinchonine, sans agiter. S'il se forme un précipité, il peut provenir soit de tanin catéchique, soit de Cellulose sulfitique. En l'absence de cellulose sulfitique, le précipité se redissout entièrement en chauffant le liquide jusqu'au point d'ébullition (en évitant d'agiter). Si le précipité grisâtre est dû à la présence de Cellulose sulfitique, il est très volumineux et forme une masse grumeleuse, noir-brunâtre.

Préparation de la solution de Cinchonine. — Dans un ballon jaugé de 1.000 centimètres cubes, on met 5 grammes de cinchonine base pure, avec 100 centimètres cubes d'eau distillée; on y ajoute, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré jusqu'à obtention d'une solution claire. On parfait ensuite au volume, en mélangeant.

La présence d'extrait de Cellulose sulfitique se confirme d'autre part :

1^o Par le chiffre de solubilité dans l'éther acétique, de l'extrait adultéré, chiffre qui est notablement abaissé, le coefficient de solubilité de l'extrait de Cellulose pur étant compris entre 0 et 5;

2^o Par le poids du précipité obtenu dans la réaction au formol-chlorhydrique (s'il s'agit d'un extrait de tanins catéchiques) qui est notablement abaissé, dès que la proportion d'extrait de pulpe dépasse 10 %.

f) RECHERCHE DES MATIÈRES MINÉRALES.

L'étude analytique approfondie du résidu minéral d'un extrait peut être intéressante à différents points de vue :

Tout d'abord, pour déterminer si un extrait est à l'état de pureté naturelle, ou bien s'il a été traité, comme cela a lieu si couramment, maintenant, par les sulfites et bisulfites alcalins en vue de sa solubilisation et de sa décoloration. Cette étude permet aussi de déceler une densité factice, donnée au moyen de certains sels minéraux bon marché.

Elle est en outre souvent fort importante, quand il s'agit de déterminer la nature des non-tanins, et de fixer leurs constituants minéraux et organiques; on sait en effet que le rapport du tanin aux non-tanins organiques est souvent caractéristique pour certaines matières tannantes. Dans le cas de la présence de substances minérales autres que celles provenant du végétal ou de l'eau d'extraction, il y a lieu de les évaluer, suivant leur constitution initiale probable, à l'état sec à 100° C., afin de les mettre en parité avec les non-tanins dosés dans ces conditions.

D'après le chiffre de cendres pour 100 grammes d'extrait, on

conclut s'il y a eu intervention de matières minérales dans la fabrication de l'extrait.

Les extraits de Châtaignier à 25° B. renferment, en général, moins de 1 % de cendres.

Les extraits de Quebracho sulfités à 30° B. contiennent jusqu'à 3 à 4 % de cendres.

Les extraits dits « de retannage » fournissent des chiffres élevés de cendres provenant de l'emploi, dans leur fabrication, de sulfate de magnésie, de sulforicinate et d'extraits sulfités.

Les extraits de Palétuvier donnent un chiffre de cendres assez élevé; ces cendres renferment principalement du sel marin et des sels de magnésie, provenant de l'eau de la mer, dans le voisinage de laquelle croissent les Palétuviers.

D) Recherche des mélanges les plus usuels.

a) Cas de l'extrait de Quebracho non traité.

RECHERCHE DU MANGROVE. — Le coupage de l'extrait de Quebracho au moyen de l'extrait de Mangrove, pratiqué depuis longtemps, a été l'objet de recherches nombreuses. Beaucoup de celles-ci ont d'ailleurs abouti à des réactions dont les résultats sont pratiquement satisfaisants. Ces réactions ne sont pas absolues et ne permettent d'affirmer la présence du Mangrove dans le Quebracho qu'à partir d'un taux assez élevé (au moins 20 %) et à condition qu'elles soient confirmées par un ensemble d'autres caractéristiques.

Les réactions les plus employées sont :

1° *La réaction de Schell.* — Décrite p. 81, son utilisation est basée sur le fait que les extraits de Quebracho donnent, dans les conditions de l'essai, une laque cobaltique vert grisâtre, alors que les extraits de Mangrove donnent une laque violet terne. Les mélanges des deux extraits donnent des nuances mixtes proportionnelles, qu'on peut repérer colorimétriquement avec des types de proportions déterminées.

2° *Réaction à l'Alcutine de Kohnstein* (1). — Cette réaction est subordonnée à une spécialité autrichienne qui est une albumose vendue sous le nom d'Alcutine.

Elle est basée sur la détannisation au moyen d'une solution de cette albumose, sur la couleur que prend le précipité et sur l'examen simultané de la solution détannisée en présence d'ammoniaque, à froid et après ébullition.

L'auteur recommande la technique suivante :

(1) *Collegium*, 1912, p. 153-158 et 496.

A 10 centimètres cubes de solution tannique analytique, on ajoute 5 centimètres cubes de solution d'Alcutine à 10 %; après agitation, on filtre et on ajoute un peu d'ammoniaque concentrée au filtrat; on observe la couleur qui se produit à froid, on fait bouillir ensuite, et on observe à nouveau la couleur.

Ce mode opératoire a été modifié par le D^r POLLAK (1) dans le sens suivant :

10 centimètres cubes de solution tannique sont mélangés avec 5 centimètres cubes de la solution d'Alcutine à 10 %; on ajoute un peu de kaolin et on filtre. Le filtrat limpide est bouilli avec de l'ammoniaque, le *précipité nouveau* est filtré et lavé avec une peu d'eau distillée.

Ce précipité serait, d'après POLLAK, *blanc* en présence de Quebracho pur et *rougeâtre* en présence de Mangrove; cette différence de couleur permettrait de déceler la présence de 10 % de Mangrove dans du Quebracho. Mais si l'extrait mixte contient également du Myrobolam, ce précipité devenant *jaunâtre* ne permet plus de conclure.

3^o *Réaction de Hoppensledl* (2). — On ajoute à 25 centimètres cubes de solution tannique analytique, lentement et en agitant constamment, 25 centimètres cubes d'une solution de chlorhydrate de quinine à 1 % et on filtre.

5 centimètres cubes de ce filtrat détannisé clair sont additionnés dans un tube à essais, de 1 centimètre cube d'acide acétique concentré; on mélange et ajoute ensuite 2 centimètres cubes d'acétone; on mélange à nouveau et ajoute finalement 5 centimètres cubes d'éther acétique; on agite vivement et laisse ensuite déposer.

En présence de Mangrove, la couche inférieure prend une couleur jaune-brunâtre intense, alors qu'elle est incolore pour toutes les autres matières tannantes, et surtout pour le Quebracho.

En dehors de ces réactions, l'essai de teinture sur bandes de Mulhouse donne de précieuses indications par l'opposition très grande que montrent les teintes correspondant aux deux tanins.

Enfin les déterminations d'ordre quantitatif (coefficient de solubilité dans l'éther acétique, indice molybdique, dosage des pentosanes) sont également très utiles, leurs résultats respectifs concernant le Quebracho et le Mangrove montrant une grande divergence.

RECHERCHE DU MYROBOLAM ET DU CHATAIGNIER. — Si dans un extrait de Quebracho, la présence des tanins pyrogalliques est facile à déceler (réaction au formol-chlorhydrique, réaction au sulfure d'ammonium), par contre, il est très difficile de différencier dans le mélange, le Myrobolam du Châtaignier.

On fait, en pareil cas, la réaction à l'acétate de plomb, en présence d'acide acétique, comparativement avec des extraits types

(1) D^r POLLAK, *Collegium*, 1912, p. 234.

(2) *Hide and leather*, avril 1912.

de pureté garantie, qu'on emploie seuls et en mélanges avec du Quebracho pur.

On observe la coloration des précipités obtenus : le Myrobolam donne un précipité beige plus verdâtre que celui donné par le Châtaignier.

D'autre part, après filtration, on ajoute à 10 centimètres cubes du liquide correspondant à chaque essai, 2 à 3 gouttes de solution à 1 % d'alun de fer, *sans agiter*, et l'on observe la coloration de la partie supérieure du liquide.

Dans le cas du Myrobolam, on a une coloration violette; dans le cas du Châtaignier, on a une coloration gris-vert, la présence du Quebracho masquant presque complètement la coloration violet très clair due au Châtaignier.

On peut avec avantage différencier le Myrobolam du Châtaignier en pareil cas par la recherche du caractère particulier à ces deux tanins, au moyen de l'examen microscopique des insolubles, tel que l'a préconisé P. CHAMBARD (p. 90).

La méthode spectrophotométrique dans l'ultra-violet de DE LA BRUÈRE peut aussi être employée à la recherche des deux tanins pyrogalliques en coupage avec le Quebracho.

RECHERCHE DE L'EXTRAIT DE CELLULOSE SULFITIQUE. — Cette recherche est réalisée en premier lieu par la réaction de PROCTER-HIRST et celle d'APPELIUS et SCHMIDT déjà décrites (p. 93 et 94).

Elle est basée d'autre part sur les caractères suivants :

1^o Le chiffre de solubilité dans l'acétate d'éthyle est abaissé notablement, car la solubilité de l'extrait de pulpe pur fournit un chiffre compris entre 0 et 5;

2^o Le poids du précipité obtenu par la réaction à la formaldéhyde-chlorhydrique et qui, filtré et lavé à fond, doit fournir, après dessiccation, 95 % du poids des matières solubles, est fortement abaissé dès que la proportion d'extrait de Cellulose sulfitique dépasse 10 %.

b) *Cas de l'extrait de Quebracho sulfité.*

Il y a lieu de rappeler ici que la sulfitation détermine un effet de retard plus ou moins accentué dans beaucoup de réactions de précipitation et qu'elle modifie, plus ou moins notablement, les résultats des déterminations d'ordre quantitatif.

Il en résulte que l'interprétation des résultats donnés par les différentes méthodes employées pour la recherche des principaux coupages est plus difficile encore que dans le cas du Quebracho non traité.

RECHERCHE DU MANGROVE. — Les indications fournies par les réactions de KOHNSTEIN et d'HOPPENSTEDT qu'on peut utiliser pour cette recherche dans l'extrait de Quebracho brut, sont encore moins absolues dans le cas d'un extrait sulfité.

La réaction de SCHELL elle-même a perdu beaucoup de sa valeur depuis que l'auteur a constaté que des extraits de Quebracho purs

sulfités, exceptionnellement, en milieu alcalin, donnent une coloration analogue au Mangrove, en l'absence de celui-ci (1); mais ces cas sont des accidents de fabrication et se présentent rarement. Néanmoins, la réaction garde une valeur indicative, principalement quand elle est négative.

La méthode de VAN GIJN et VAN DER WAERDEN, déjà décrite, s'applique aux extraits sulfités aussi bien qu'aux extraits non traités.

La sulfitation abaissant l'indice molybdique du Quebracho, la détermination de cet indice garde une certaine valeur dans la recherche du Mangrove.

RECHERCHE DU MYROBOLAM ET DU CHATAIGNIER. — Les difficultés de cette recherche sont les mêmes dans le cas du Quebracho sulfité que dans celui du Quebracho brut. Il y a lieu d'effectuer les mêmes essais, comparativement avec des extraits types de pureté garantie :

1^o La réaction au formol-chlorhydrique de STIASNY;

2^o La réaction à l'acétate de plomb en présence d'acide acétique.

L'examen microscopique sous lumière polarisée des dépôts de centrifugation des extraits donne les résultats les plus sûrs.

On peut utiliser, d'autre part, la méthode spectrographique dans la région ultra-violette de DE LA BRUÈRE.

RECHERCHE DE L'EXTRAIT DE CELLULOSE SULFITIQUE. — Cette recherche s'effectue à l'aide des réactions de PROCTER-HIRST et d'APPELIUS et SCHMIDT.

c) *Cas de l'extrait de Châtaignier.*

RECHERCHE DU MYROBOLAM. — La présence de l'extrait de Myrobolam ne peut pas être caractérisée facilement; cependant la réaction à l'acétate de plomb en milieu acétique, peut donner quelques indications entre les mains d'un opérateur exercé; et les filtrats, traités par l'alun de fer, donnent une coloration violet foncé.

La détermination de l'indice molybdique peut également être utile, l'indice molybdique de l'extrait de Myrobolam étant beaucoup plus faible que celui de l'extrait de Châtaignier.

Enfin l'examen microscopique du dépôt obtenu par centrifugation de l'extrait doit lever toute incertitude.

La comparaison de la courbe d'absorption de l'extrait dans l'ultra-violet avec les courbes correspondant à des mélanges en proportions connues, permet en outre d'évaluer assez exactement le rapport quantitatif des deux constituants de l'échantillon.

RECHERCHE DE L'EXTRAIT DE CELLULOSE SULFITIQUE. — Cette recherche s'effectue au moyen des réactions de PROCTER-HIRST et d'APPELIUS et SCHMIDT.

(1) *J. S. L. T. C.*, 1918, p. 284.

Remarque. — La recherche des adultérations de l'extrait de bois de Chêne se fait d'une manière analogue à celle que j'ai indiquée pour l'extrait de Châtaignier dont il est très voisin.

La recherche de l'extrait de bois de Chêne dans le Châtaignier n'a pas encore été établie avec certitude.

Dans certains cas, l'analyse quantitative du tanin et la teneur en cendres peuvent permettre la distinction. Dans le cas de l'extrait de Châtaignier, le rapport tanins sur non-tanins est plus élevé, et la teneur en cendres plus faible.

La teneur en cendres des extraits de bois de Chêne est souvent supérieure à 1,5 % tandis que dans les extraits de Châtaignier, de même densité, la moyenne n'est que de 0,5 %. Or, d'après Jedlicka, cette faible teneur en cendres correspond aux extraits de Châtaignier français et italiens, tandis que les extraits de Slavonie ont une teneur en cendres sensiblement plus élevée. Il apparaît donc que la provenance des matières premières a, ici, une grande importance.

La recherche de l'extrait de Châtaignier dans l'extrait de bois de Chêne est parfaitement réalisée par l'examen microscopique, sous lumière polarisée, des insolubles (méthode de DE LA BRUÈRE).

III. — ESSAI ET CARACTÉRISATION DES TANINS SYNTHÉTIQUES

Les tanins synthétiques sont, en général, des produits de condensation de dérivés sulfoniques de phénols ou de carbures avec le formol ou une aldéhyde voisine, avec neutralisation subséquente et plus ou moins complète du produit de condensation avec une base.

Tous ces produits présentent avec les tanins végétaux des caractères communs, assez limités et d'ailleurs variables de l'un à l'autre et surtout variables avec leur degré de neutralisation. Ce sont presque tous des produits livrés liquides.

Les tanins synthétiques obtenus à partir des phénols colorent en bleu les sels de fer; les autres, obtenus à partir des carbures, ne les colorent pas. Ils précipitent tous la gélatine de ses solutions.

Leur combinaison avec la peau est d'autant plus accusée qu'ils sont moins neutralisés et c'est là le principal point faible de cette série de composés. L'on se trouve enfermé dans le dilemme suivant : ou bien ne pas pousser trop loin la neutralisation, et alors l'acidité du produit peut devenir dangereuse, ou bien neutraliser fortement et alors l'astringence du produit est considérablement diminuée; ses propriétés tannantes disparaissent au fur et à mesure que la neutralisation progresse.

La présence du groupement acide sulfonique introduit dans la molécule de ces corps par l'action de l'acide sulfurique est donc essentielle; tant que ces groupements acides sont libres, la molécule est active vis-à-vis de la peau, mais au fur et à mesure que l'on neutralise l'acidité de ces groupements par la soude, cette activité diminue.

Aussi, bien que le principe général sur lequel repose la fabrication de tous les tanins synthétiques soit sensiblement le même, la valeur technique de tous les produits que l'on rencontre sur le marché est loin d'être identique. Il convient donc, pour le tanneur, d'examiner avec le plus grand soin ces différentes substances avant de les introduire dans sa fabrication.

Le premier facteur à déterminer est le degré d'acidité du produit. A égalité du pouvoir de pénétration dans la peau, le meilleur produit sera celui qui présentera la plus faible acidité libre.

La détermination de sa teneur en eau donnera une idée de sa concentration.

L'analyse par la poudre de peau, comme s'il s'agissait d'une matière tannante ordinaire, permettra de se rendre compte, par le chiffre de non-tanins, de la proportion de sulfate de soude inactif qu'il renferme.

Une série d'essais de tannage faits sur de petits morceaux de tripe déchaulés d'épaisseur variable, avec des liqueurs titrant de 1,5 à 2° B., permettra de suivre la vitesse de pénétration, l'aspect de la fleur et sa couleur après rinçage et séchage du cuir tanné.

Il sera prudent également, pour éviter des surprises à longue échéance, de suivre la résistance à la traction ou au pliage des échantillons de cuir en les maintenant dans des conditions de température et d'humidité exagérées, permettant de réduire la durée d'observation.

Enfin, dernière précaution, les cuirs obtenus avec les différents produits pourront être utilisés pour comparer la résistance des fils de couture dans des objets confectionnés, en soumettant ceux-ci à l'action de la chaleur humide.

a) RÉACTIONS QUALITATIVES.

En dehors des sels de fer, d'autres réactifs et essais peuvent être employés pour séparer les tanins synthétiques dérivant des phénols de ceux dérivant des carbures.

Ce sont : la réaction au formol-chlorhydrique qui précipite les produits issus des phénols, la réaction de l'indophénol et la réaction « oxyazo » qui donnent avec eux une coloration bleue, enfin une réaction due à APPELIUS et SCHMIDT qui, elle, donne une coloration rouge sang avec les mêmes tanins.

Dans le cas des produits dérivés des carbures, toutes ces réactions sont négatives.

1° *Réaction de l'Indophénol.* — On ajoute une goutte de solution de diméthylparaphénylènediamine à 5 centimètres cubes de solution tannique, on alcalinise avec de la solution de soude caustique, on ajoute alors une à deux gouttes de solution à 5 % de ferricyanure de potassium. En présence du Néradol D ou d'un produit voisin, une coloration bleue apparaît immédiatement ou après quelques instants.

La réaction est rendue plus sensible, si on ajoute lentement de l'alcool à la solution, après que celle-ci a été rendue alcaline. Au moment où le ferricyanure entre en contact avec le liquide, la coloration bleue apparaît qui, finalement, se répand dans l'alcool.

2^o *Réaction « oxyazo »* (préconisée par SEEL et SANDER). On alcalinise par la soude caustique 5 centimètres cubes de la solution tannique et, après refroidissement dans la glace, on ajoute la moitié du volume d'alcool. On verse alors 3 à 4 gouttes de solution diazoïque. Le plus fréquemment, on observe alors une coloration bleue. Dans le cas contraire, on acidifie la solution avec l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'éther et agite vivement. On sépare l'eau du mélange, on la remplace par de l'eau fraîche et un peu de soude caustique, le sel acide qui se forme alors se dissout dans l'eau avec une coloration grise ou gris-bleu.

Préparation de la solution diazoïque. — On dissout du paramidophénol dans l'acide chlorhydrique légèrement dilué, on refroidit dans la glace et l'on diazote en présence d'un léger excès d'acide nitreux.

On éprouve la solution diazoïque avant de l'employer, en la faisant réagir sur une solution alcaline de phénol. Si l'on observe une coloration bleu-noir, la solution peut être utilisée. On la conserve dans un récipient entouré de glace.

Selon LAUFFMANN, une portion trop grande de tanins végétaux ou d'extrait de Cellulose sulfitique diminue la sensibilité de la réaction de l'indophénol et de la réaction « oxyazo ».

3^o *Réaction d'Appelius et Schmidl.* — A 50 centimètres cubes de solution tannique à 0,4 % de matières absorbables par la poudre de peau, on ajoute 15 centimètres cubes de solution diazoïque; on filtre si cela est nécessaire.

Le filtrat rendu clair par la soude caustique donne une coloration rouge sang.

Si le tanin synthétique est en petite quantité, on modifie l'opération comme suit :

Le mélange de solution tannique et de solution diazoïque est filtré et le filtrat répandu sur un papier filtre qu'on sèche; on verse alors sur le papier quelques gouttes de solution de soude caustique : une coloration rouge sang apparaît à la bordure des taches d'alcali.

Préparation de la solution diazoïque. — 5 grammes de paranitraniline sont introduits dans un flacon jaugé de 500 centimètres cubes, on ajoute 25 centimètres cubes d'eau, puis 6 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on agite le mélange, puis on introduit 3 grammes de nitrite de soude préalablement dissous dans 25 centimètres cubes d'eau. Enfin, on complète à 500 centimètres cubes; on conserve la liqueur à l'obscurité.

4^o *Réaction de Procter-Hirsl.* — Cette réaction décrite au para-

graphe concernant la recherche de la Cellulose sulfitique est positive avec un grand nombre de tanins synthétiques.

b) EXAMEN DES SPECTRES D'ABSORPTION DES TANINS SYNTHÉTIQUES
DANS L'ULTRA-VIOLET.

DE LA BRUÈRE (1) a soumis à l'examen spectrophotographique dans l'ultra-violet, suivant le procédé décrit précédemment (voir p. 92), une série de 15 échantillons de tanins synthétiques de provenances diverses.

Les courbes d'absorption, sauf une, celle de l'Ordoval G, présentent un maximum entre 2.550 A et 2.650 A et un minimum entre 2.760 A et 2.900 A. Elles se répartissent en deux groupes très nets dont l'un possède un coefficient d'extinction beaucoup plus élevé.

Ces échantillons de tanins synthétiques ont été examinés, d'autre part, au moyen de trois réactions classiques : réaction à l'alun de fer, réaction au formol-chlorhydrique et réaction d'APPELIUS et SCHMIDT. Ces réactions ont également classé ces échantillons en deux groupes, et il est à remarquer que ce classement est identique à celui donné par l'examen spectrophotographique.

c) UTILISATION DU PHÉNOMÈNE DE FLUORESCENCE POUR LA
RECHERCHE DE CERTAINS TANINS SYNTHÉTIQUES DANS LES
EXTRAITS DE TANINS VÉGÉTAUX.

L'observation de M. le Professeur MEUNIER concernant la fluorescence des solutions aqueuses de Cellulose sulfitique et de nombreux tanins synthétiques a été confirmée par un travail de GERNGROSS, BAN et SANDOZ (2).

Ces auteurs, s'engageant dans la voie tracée par M. le Professeur MEUNIER, ont étudié :

1^o La fluorescence des solutions aqueuses des tanins végétaux et des tanins synthétiques;

2^o La fluorescence des mélanges de tanins végétaux et tanins synthétiques;

3^o L'influence d'additions d'acide et d'alcali sur ces fluorescences.

Leurs résultats sont les suivants :

1^o L'examen direct des solutions aqueuses de tanins végétaux ne montre pratiquement aucune fluorescence; par contre, il donne dans le cas des tanins synthétiques des résultats si précis, pour certains d'entre eux, qu'il permet leur identification presque à coup sûr;

2^o L'influence de la concentration en ions H n'est en général pas très grande, excepté pour le « Tannesco » dont la fluorescence bleue est considérablement exaltée avec les alcalis;

(1) DE LA BRUÈRE, J. S. L. T. C., 1924, p. 500.

(2) Collegium, 1925, p. 565.

3° L'examen des solutions aqueuses provenant de mélanges d'extraits de tanins végétaux et de tanins synthétiques ne permet plus d'affirmer la présence de ces derniers que lorsqu'ils entrent dans les proportions de 10 à 20 ou 30 % du mélange, suivant les cas.

Des résultats ci-dessus, les plus intéressants pouvant avoir quelque application pratique sont ceux basés sur l'observation directe des solutions aqueuses de tanins synthétiques. Ces résultats peuvent en effet aider à caractériser les produits possédant une fluorescence très vive ou très particulière.

CHAPITRE V

PARTIE EXPÉRIMENTALE PERSONNELLE

I. — PERFECTIONNEMENTS APPORTÉS AUX MÉTHODES CLASSIQUES

A. — RECHERCHE DES TANINS DE GROUPES DIFFÉRENTS EN MÉLANGE.

Dans un mélange constitué d'un extrait de tanins pyrogalliques et d'un extrait de tanins catéchiques, il est facile, au moyen des réactions de séparation en groupes, de reconnaître qu'on a affaire aux deux classes de tanins. Par contre, il est assez délicat, dans certains cas, de déterminer la nature des deux constituants.

Ainsi, si l'on veut rechercher le tanin pyrogallique, on fera la réaction à l'acétate de plomb acétique suivie de l'addition d'alun de fer dans le filtrat, selon les prescriptions indiquées. Cependant, la présence du tanin catéchique coloré et restant dans le filtrat peut modifier les colorations dues à l'alun de fer vis-à-vis du tanin pyrogallique, et cela dans une mesure d'autant plus grande, que la proportion en tanin catéchique est plus élevée. Il en résulte, dans certains cas, une grande incertitude, malgré de nombreux essais comparatifs effectués parallèlement sur des mélanges connus.

Quant à la recherche du tanin catéchique en pareil cas, elle est encore plus difficile et nécessite un grand nombre de réactions variées et notamment des essais d'ordre quantitatif souvent très longs.

C'est pour rendre plus sûre la recherche du tanin pyrogallique par la réaction à l'acétate de plomb acétique, pour permettre, dans certains cas, de la vérifier par l'essai de teinture sur bandes mordancées de Mulhouse et c'est pour simplifier la recherche du tanin catéchique en mélange, que j'ai proposé en 1922 (1) et en 1926 (2), en qualité de rapporteur de l'analyse qualitative des tanins, les méthodes suivantes :

Recherche des tanins pyrogalliques en mélange avec des tanins catéchiques.

1^o *Application combinée de la réaction au formol-chlorhydrique et de la réaction à l'acétate de plomb acétique.* — Le formol-chlorhy-

(1) A. JAMET, *J. S. L. T. C.*, 1922, p. 336.

(2) A. JAMET, *Le Cuir techn.*, 1926, p. 353

drique précipitant les tanins catéchiques, l'extrait de tanins pyrogalliques peut être susceptible, après filtration, d'être indentifié par la réaction à l'acétate de plomb acétique, au même titre qu'un extrait pur de tanins pyrogalliques.

Mode opératoire. — 10 centimètres cubes du filtrat refroidi obtenu après traitement au formol-chlorhydrique sont placés dans un tube à essai; on ajoute 2 grammes d'acétate de soude cristallisé, puis 4 centimètres cubes d'eau distillée. Quand le sel est dissous, on verse 5 centimètres cubes de solution à 10 % d'acétate de plomb. On filtre et l'on traite 10 centimètres cubes du filtrat limpide par 3 gouttes d'alun de fer.

Dans le cas de l'extrait de Chêne, on n'observe aucune coloration, dans le cas de l'extrait de Châtaignier, on obtient une coloration; très faible ou nulle, suivant la proportion; par contre, les extraits de Myrobolam et de Sumac donnent une coloration violette.

2^o *Application combinée de la réaction au formol-chlorhydrique et de la teinture sur bandes mordancées de Mulhouse.* — Le formol-chlorhydrique précipitant les tanins catéchiques, l'extrait de tanins pyrogalliques est parfois susceptible, après filtration, d'être caractérisé par teinture sur bandes mordancées de Mulhouse; on modifie l'essai de la façon suivante :

Mode opératoire. — 50 centimètres cubes du filtrat obtenu après traitement au formol-chlorhydrique sont placés dans un pot de teinture, on ajoute 9 grammes d'acétate de soude cristallisé pour neutraliser l'excès d'acide chlorhydrique provenant de la réaction précédente. On chauffe 5 minutes au bain-marie, en présence d'une bande de Mulhouse de 3 centimètres de large. On commence la teinture à froid.

L'application de cette méthode se recommande principalement pour l'examen des mélanges d'extraits Quebracho-Sumac.

*Recherche des tanins catéchiques
en mélange avec des tanins pyrogalliques.*

Application combinée de la réaction à l'acétate de plomb acétique et de l'essai de teinture sur bandes mordancées de Mulhouse. — C'est la méthode, complémentaire à la précédente, pouvant permettre de déceler les tanins catéchiques, lorsqu'ils sont mélangés à des tanins pyrogalliques.

Cette méthode est basée sur la précipitation complète des tanins pyrogalliques par l'acétate de plomb en milieu convenable et sur la caractérisation des tanins catéchiques restants, par teinture sur bandes mordancées de Mulhouse, après élimination de l'excès de sel de plomb.

On opère de la façon suivante :

A 10 centimètres cubes de la solution à 1,6 % de tanin, on ajoute

16 centimètres cubes d'acide acétique à 40 % et 30 centimètres cubes d'acétate de plomb à 10 %; on filtre pour séparer le précipité formé, puis on précipite l'excès de plomb contenu dans le filtrat, par addition de 10 centimètres cubes de solution de sulfate de soude à 40 %. On filtre à nouveau et teint une bande de Mulhouse pendant 5 minutes, en commençant à froid.

Les teintes obtenues, quoique peu foncées, sont caractéristiques pour le Mangrove, le Quebracho et le Mimosa non sulfités. Dans le cas où ces deux derniers extraits sont sulfités, ils peuvent donner des nuances assez voisines; il suffit alors, pour lever toute incertitude, d'examiner à la lampe de Wood les bandes après teinture. Ainsi que l'a montré M. le Professeur MEUNIER, la présence du Quebracho détermine une fluorescence jaune remarquable des parties non mordancées de la bande de Mulhouse.

B. — APPLICATION DES PERFECTIONNEMENTS PRÉCÉDENTS A LA RECHERCHE MÉTHODIQUE DES MÉLANGES.

Avant le perfectionnement des méthodes modernes de tannage végétal, certains tanins considérés alors comme inférieurs étaient employés assez fréquemment comme agents de coupage des extraits de tanins végétaux les plus demandés (extrait de Châtaignier, extrait de Quebracho). Ces tanins de bas prix étaient principalement le Myrobolam et le Mangrove; aussi leur recherche dans les extraits de Châtaignier et de Quebracho a-t-elle constitué pendant longtemps un des problèmes les plus importants de l'analyse qualitative des mélanges.

Cependant, depuis quelques années, les industries du cuir, aiguillonnées par la hausse des prix de leurs tanins de base, ont de plus en plus fait appel aux matières tannantes exotiques de prix encore abordables. Elles ont appris aussi à les utiliser au mieux et à économiser les tanins principaux. Mais alors il est arrivé ceci : les tanins exotiques, originaires de pays à change haut, où la main-d'œuvre payable en livres s'est également élevée notablement depuis la guerre, ces tanins de plus en plus demandés et pour lesquels il faut payer un fret très cher, ont atteint ou dépassent aujourd'hui les prix cependant très élevés des tanins principaux.

Voici, d'ailleurs, quelques chiffres du prix de revient comparatif de 1 kilogramme de tanin pur dans diverses matières tannantes et extraits, antérieurement et postérieurement à la grande guerre.

Prix de 1 kilog. de tanin pur.			
en 1912		en 1926	
Châtaignier (extrait liquide).	0 96	Châtaignier (extrait liquide).	5 »
Myrobolam (broyé).....	0 63	Myrobolam (extrait liquide).	7 »
Quebracho (bois broyé)....	0 76	Quebracho sulfité (extrait liq).	5 »
Mangrove (écorce broyée)...	0 41	Mangrove (extrait liquide)...	5 »

Est-ce à dire que, dès lors, la recherche du Myrobolam et du Mangrove ne soient plus à faire? Non, mais les prix, en raison de leur nivellement, n'ayant plus la même valeur indicative au point de vue du choix des méthodes de recherche, déterminent plutôt une extension du champ de l'analyse qualitative en général. Aussi, non seulement, il faut rechercher la présence du Myrobolam et du Mangrove dans les extraits de Châtaignier et de Quebracho, mais il peut y avoir lieu d'y rechercher la présence des tanins les plus variés.

D'autre part, on réalise, dans l'industrie des extraits tannants, des mélanges étudiés en vue d'opérations bien déterminées (basserie, tannage au tonneau, retannage, basane, etc...) qui comportent l'emploi de tanins très divers.

Ces différentes considérations me conduisent à étudier les deux problèmes suivants :

PROBLÈME I. — *Recherche d'un tanin végétal quelconque en mélange avec un autre tanin végétal* DONNÉ.

PROBLÈME II. — *Détermination de deux tanins végétaux quelconques en mélange.*

Pour ne pas compliquer outre mesure l'énumération des réactions à employer dans tous les cas possibles, je n'envisagerai que les mélanges comportant les tanins usuels suivants :

Tanins pyrogalliques.	Tanins catéchiques.
Chêne (bois). Châtaignier. Myrobolams. Sumac.	Quebracho. Mimosa. Mangrove.

On devrait d'ailleurs, dans le cas d'autres tanins moins courants, rechercher leurs réactions ayant le caractère le plus spécifique et voir comment les résultats de ces réactions sont modifiés par la présence des tanins usuels.

Nous avons montré dans le chapitre précédent que les résultats des réactions qualitatives les plus courantes, notamment ceux de la réaction à l'acétate de plomb acétique (colorations des précipités plombiques, colorations obtenues par l'alun de fer ajouté aux filtrats) et les résultats des déterminations d'ordre quantitatif comme le coefficient de solubilité dans l'éther acétique, l'indice molybdique, le dosage des pentosanes, subdivisent les tanins pyrogalliques ci-dessus en deux sous-groupes nettement distincts : d'une part, le Chêne et le Châtaignier, d'autre part le Myrobolam et le Sumac.

Aussi, toutes les fois qu'il s'agira de la recherche d'un tanin

pyrogallique en mélange, la plupart de ces réactions et déterminations seront très commodés pour déterminer le sous-groupe du tanin cherché; par contre, cette commodité aura sa contre-partie dans la difficulté de distinguer entre les deux tanins du sous-groupe. Il faudra, alors, recourir, lorsque cela sera possible, à la découverte d'un caractère absolument spécifique du tanin cherché.

Dans le cas des tanins catéchiques, il n'y a pas la même constance dans la classification. Telle détermination, comme l'indice molybdique, réunit le Mimosa et le Mangrove et classe à part le Quebracho, d'autres, comme le dosage des pentosanes et la réaction de Schell, mettent à part le Mangrove et classent ensemble le Quebracho et le Mimosa. La réaction au sulfure d'ammonium provoque un arrangement encore différent : le Mimosa d'une part et le Quebracho et le Mangrove, d'autre part.

Ceci est probablement dû à une divergence profonde dans la constitution de ces tanins. Mais aussi, les trois tanins catéchiques considérés ont-ils des réactions caractéristiques qui permettent de les reconnaître dans la plupart des cas.

De toute façon, la présence d'un des deux tanins du mélange pouvant modifier plus ou moins profondément les réactions qualitatives de l'autre tanin, il est important d'être fixé, au moins approximativement sur les proportions relatives des deux constituants; ce point acquis permettant de choisir judicieusement les réactions à utiliser et d'interpréter, avec toute la circonspection nécessaire, leurs résultats.

Cependant, ceci n'est facilement réalisable que dans le cas des mélanges mixtes, au moyen de la réaction à l'acétate de plomb acétique et de la réaction au formol-chlorhydrique.

Lorsqu'il s'agit de tanins du même groupe, on est obligé de procéder par tâtonnements et de répéter les essais comparatifs jusqu'à conformité parfaite des résultats.

Il va sans dire que lorsque le tanin cherché n'entre dans le mélange que dans une faible proportion, si celle-ci reste encore facile à établir approximativement dans le cas des mélanges mixtes, la nature du tanin cherché est toujours délicate à déterminer.

J'ai réuni sous forme de quatre tableaux les réactions à effectuer pour la solution du problème I et un cinquième tableau résume la méthode à suivre pour résoudre le problème II.

Pour éviter des surcharges, je n'ai pas indiqué les déterminations d'ordre quantitatifs : coefficient de solubilité dans l'éther acétique, indice molybdique et dosage des pentosanes. Leurs résultats aboutissant à des chiffres, j'en ai fait un sixième tableau sur lequel il suffira de jeter un coup d'œil pour se rendre compte que dans tel cas, telle détermination est intéressante.

PROBLÈME I (A).

RECHERCHE DU QUEBRACHO dans les extraits de Mimosa et Mangrove		RECHERCHE DU MIMOSA dans les extraits de Quebracho et Mangrove		RECHERCHE DU MANGROVE dans les extraits de Quebracho et Mimosa	
On effectue l'essai de teinture sur bandes de Mulhouse comparativement avec les 2 tanins catéchiques en mélange à 50 % avec l'extrait pur du tanin catéchique considéré (suivant les résultats obtenus, on répète l'essai comparatif en modifiant les proportions des mélanges).					
L'examen à la lumière du jour permet, suivant l'importance des proportions du tanin cherché, de soupçonner ou de caractériser le					
Quebracho.		Mimosa.		Mangrove.	
On examine à la lampe de Wood les essais de teinture sur bande de Mulhouse :					
Fluorescence jaune vif Quebracho.		Très légère fluorescence jaunâtre écarte le Quebracho		Aucune fluorescence écarte le Quebracho	
On effectue la réaction de Schell comparativement avec les 2 tanins catéchiques en mélange avec l'extrait pur du tanin catéchique considéré et dans les proportions les plus convenables déterminées approximativement par l'essai de teinture sur bande de Mulhouse.					
Laque vert bleuâtre écarte le Mangrove.	Laque gris-vert violet écarte le Mimosa.	Laque vert bleuâtre écarte le Mangrove.	Laque gris-vert violet. ?	Laque gris-vert violet écarte le Mimosa.	Laque gris-vert violet écarte le Quebracho
Quebracho.		Mimosa.		Mangrove.	
On effectue la réaction au sulfure d'ammonium.					
On ne fait pas l'essai.	Pas de précipité écarte le Mimosa. Quebracho.	Précipité.	Précipité.	Pas de précipité écarte le Mimosa. Mangrove.	On ne fait pas l'essai.
		Mimosa.			

PROBLÈME I (B).

RECHERCHE DU QUEBRACHO, DU MIMOSA, DU MANGROVE
dans les extraits de Chêne, Châtaignier, Myrobolam et Sumac

On effectue l'essai de teinture sur bande de Mulhouse; on examine celle-ci à la lampe de Wood (Méthode L. Meunier).

Fluorescence jaune vif
Quebracho.

On effectue la réaction à l'acétate de plomb acétique comparativement avec l'extrait pur du tanin pyrogallique considéré, pour établir approximativement les proportions du mélange. On opère dans des tubes à essais calibrés ou, mieux encore, gradués en demi-centimètres cubes et l'on établit le rapport entre les volumes des précipités après repos.

L'alun de fer sur le filtrat donne une coloration.

S/groupe du chêne.	<u>+</u> verdâtre	<u>+</u> gris-violet <i>Mimosa.</i>	<u>+</u> verdâtre
S/groupe du myrobolam.	<u>+</u> vert grisâtre	violet <i>Mimosa.</i>	<u>+</u> vert grisâtre

On fait l'application combinée de la réaction à l'acétate de plomb acétique et de l'essai de teinture sur bande de Mulhouse comparativement avec les 3 tanins catéchiques en mélange avec l'extrait de tanin pyrogallique considéré, les mélanges étant constitués suivant les proportions trouvées dans l'essai précédent.

L'examen comparatif des bandes après teinture permet de caractériser le

<i>Quebracho.</i>	<i>Mimosa.</i>	<i>Mangrove.</i>
-------------------	----------------	------------------

L'examen à la lampe de Wood de la bande de Mulhouse permet de caractériser une fois de plus le

<i>Quebracho.</i>		
-------------------	--	--

PROBLÈME I (C).

RECHERCHE DU CHÈNE, DU CHATAIGNIER, DU MYROBOLAM ET DU SUMAC
dans les extraits de Quebracho, de Mimosa et de Mangrove

On effectue la réaction au formol-chlorhydrique comparativement avec l'extrait pur du tanin catéchique considéré, pour établir approximativement les proportions du mélange. Pour éviter le plus possible la précipitation partielle du tanin pyrogallique qui peut avoir lieu par refroidissement (cas du Myrobolam et du Sumac), on filtre à chaud et les précipités, lavés à l'eau chaude (100 centimètres cubes), sont passés dans des éprouvettes graduées avec 100 centimètres cubes d'eau froide. On établit le rapport entre les volumes des précipités.

On fait l'application combinée de la réaction au formol-chlorhydrique et de la réaction à l'acétate de plomb acétique comparativement avec les 4 tanins pyrogalliques en mélange avec l'extrait de tanin catéchique considéré, les mélanges étant constitués suivant les proportions trouvées dans l'essai précédent.

L'alun de fer sur le filtrat donne une coloration

Gris très clair
s/groupe du Chêne.

Violet foncé
s/groupe du Myrobolam.

On peut remplacer ou compléter l'essai ci-dessus par l'application combinée de la réaction au formol-chlorhydrique et de la teinture sur bande de Mulhouse, en opérant tout aussi comparativement que précédemment.

Coloration la moins claire
s/groupe du Chêne.

Coloration la plus claire
s/groupe du Myrobolam.

Coloration
caractéristique
Sumac.

On fait l'examen microscopique sous lumière polarisée des insolubles de la solution de l'extrait (Méthode de la Bruère).

Négatif
Chêne.

Positif
Châtaignier.

On fait la réaction à l'acétate de plomb en présence d'un excès de soude sur la solution initiale comparativement avec les 2 tanins pyrogalliques du s/groupe, en mélange avec le tanin catéchique considéré et selon les proportions trouvées.

Coloration + jaune
Sumac.

On fait l'examen microscopique des résidus de centrifugation de l'extrait (Méthode de P. Chambard).

Positif
Myrobolam.

PROBLÈME I (D).

RECHERCHE DU CHÊNE dans l'extrait de Châtaignier	RECHERCHE du Châtaignier dans l'extrait de Chêne	RECHERCHE DU CHÊNE ou du Châtaignier dans les extraits de Myrobolam et de Sumac	RECHERCHE du Myrobolam ou du Sumac dans les extraits de Chêne et de Châtaignier	RECHERCHE du Myrobolam dans l'extrait de Sumac	RECHERCHE du Sumac dans l'extrait de Myrobolam
On fait la réaction à l'acétate de plomb acétique, comparativement avec le tanin pyrogallique cherché et un tanin pyrogallique de l'autre sous- groupe, en des mélanges à 50 % avec l'extrait pur du tanin considéré (suivant les résultats obtenus, on répète l'essai comparatif en modifiant les proportions des mélanges). L'alun de fer sur le filtrat donne une coloration.					
gris très clair	+ violette		Violet foncé		
s/groupe de Chêne	s/groupe du Chêne	s/groupe du Chêne.	s/groupe du Myrobolam	s/groupe du Myrobolam.	s/groupe du Myrobolam.
On fait l'examen microscopique sous lumière polarisée des insolubles de la solution de l'extrait (Méthode de la Bruère).		On fait l'examen microscopique des résidus de centrifugation de l'extrait (Méthode P. Chambard).			
Positif <i>Châtaignier.</i>	Négatif.	Positif <i>Châtaignier.</i>	Positif <i>Myrobolam.</i>	Négatif	Positif <i>Myrobolam.</i>
On fait la réaction à l'acétate de plomb en présence d'un excès de soude caustique.					
			Coloration jaune <i>Sumac.</i>	Coloration jaune <i>Sumac.</i>	

DÉTERMINATION DE 2 TANINS VE

(extraits de Quebracho, Mimosa, Mangrove)

LA RÉACTION A L'ACÉTATE DE PLOMB ACÉTIQUE NE DONNE PAS DE PRÉCIPITÉ			LA RÉACTION A L'ALUMINE				
(Mélange de 2 tanins catéchiques).			LE FILTRAT EST INCOLORE (Mélange de 2 tanins pyrogalliques).				
On fait la réaction au Sulfure d'ammonium.			A 10 cc. du filtrat, on ajoute 3 gouttes de solution d'alumine.				
Elle ne donne pas de précipité.	Elle donne un précipité.		Coloration gris très pâle.	Coloration violet clair.			
Écarte le Mimosa.	Mimosa.	Mimosa.	Sous-groupe du chêne.	Mélange mixte des 2 sous-groupes.			
Examen de la bande de Mulhouse à la lumière de Wood. (Méthode du Professeur L. Meunier.)			Examen microscopique sous lu- mière polarisée, des insolubles. (Mé- thode de la Bruère.)			Examen microscopique centrifugation de l'extrait de P. Chambard.)	
Fluorescence jaune très vive.	Fluorescence à peine vi- sible écarte le quebracho.		Positif.	Négatif.	Positif.	Positif.	Négatif.
Quebracho.	Quebracho.		Châtaignier et Chêne, par déduction.	Chêne, par déduction.	Châtaignier.	Myrobolam.	
On fait la réaction de Schell.			On fait la réaction à en présence d'un excès solution à 0,4 % de tanin.				
Laque tirant sur le violet.	Laque tirant sur le violet.		Coloration jaune.				
Mangrove.	Mangrove.		Sumac.				

TAUX QUELCONQUES EN MÉLANGE

hène, Châtaignier, Myrobolam et Sumac).

TE DE PLOMB ACÉTIQUE DONNE UN PRÉCIPITÉ

LE FILTRAT EST COLORÉ (Mélange mixte d'un tanin pyrogallique et d'un tanin catéchique).									
à 1 %.		On élimine le tanin catéchique par le traitement au formol-chlorhydrique et filtration.				On élimine le tanin pyrogallique sur 10 cc. de solution à 1,6 %, de tanin par précipitation au moyen d'acétate de plomb (30 cc. de solution à 10 %) en présence de 10 cc. d'acide acétique à 40 %. On filtre et précipite l'excès de plomb avec 10 cc. de sol. de sulfate de soude à 40 %. On filtre à nouveau.			
Coloration violette.		A 10 cc. du filtrat, on ajoute 2 gr. d'acétate de soude crist. et 4 cc. d'eau. On introduit alors 5 cc. d'acétate de plomb à 10 % et l'on filtre.		A 50 cc. du filtrat, on ajoute 9 gr. d'acétate de soude crist. et l'on teint une bande de Mulhouse pendant 5', au bain-marie.					
Sous-groupe du myrobolam.		3 gouttes d'alun de fer à 1 % sont ajoutées à 10 cc. du filtrat.		Bande foncée.		Bande claire.		On teint une bande de Mulhouse d/ le filtrat, pendant 5 minutes, au bain-marie.	
dépôt de tial. (Méthode)		Pas de coloration.		Coloration + violette.		S/groupe du chêne.		S/groupe du myrobolam.	
Positif.		S/groupe du chêne.		S/groupe du myrobolam.				Les teintes obtenues sont caractéristiques.	
Myrobolam.								Quebracho. Mimosa. Mangrove.	
ste de plomb, ude, sur la		Contrôle par l'examen de la bande de Mulhouse à la lumière de Wood. (Méthode du Professeur L. Meunier.)							
Coloration jaune.		Coloration jaunâtre très pâle.				Coloration jaune franc.			
Sumac.		Examen microscopique du dépôt de centrifugation de l'extrait initial. (Méthode P. Chambard).				Sumac.			
		Négatif.		Positif.				Quebracho.	
		Examen microscopique sous lumière polarisée des insolubles. (Méthode de la Bruère).		Myrobolam.				On ajoute une goutte d'alun de fer à 5 cc. du filtrat après élimination du tanin pyrogallique par l'acétate de plomb acétique.	
		Négatif.		Positif.		Coloration violette.		Coloration verte.	
		Chêne.		Châtaignier.		Mimosa.		Mangrove.	

Déterminations d'ordre quantitatif (1).

Extraits tannants	Coefficient de solubilité dans l'acétate d'éthyle	Indice Molybdique	Pentoses et méthyl. pentoses %.
Chêne.....	11,3	202	5,4
Châtaignier.....	10,4	205	5,8
Myrobolans.....	39,5	115	0,7
Sumac.....	52	133	?
Quebracho sol. à chaud	75	33	traces
Mimosa.....	35	128	néant
Mangrove.....	4	125	5,3

Quand les résultats correspondant à une même détermination sont sensiblement les mêmes pour deux tanins différents, cette détermination doit permettre de vérifier les résultats de l'analyse qualitative, mais elle est sans valeur pour établir les proportions probables des deux tanins en mélange.

Quand, au contraire, les résultats correspondant à une même détermination sont très opposés, cette détermination peut permettre d'établir la nature et les proportions respectives des deux tanins.

C. — RECHERCHE DES TANINS SYNTHÉTIQUES.

Réaction au chlorure de baryum acétique. — Les réactions colorées qu'on utilise, en général, pour la recherche des tanins synthétiques ne sont positives que dans le cas des produits dérivés des phénols, d'autre part, la présence de Cellulose sulfiteuse ou de tanins végétaux diminue souvent beaucoup leur sensibilité.

J'ai recherché une réaction capable, sinon de caractériser spécifiquement les tanins synthétiques dérivés des phénols, crésols, etc... et des carbures, du moins, capable de fournir une présomption sérieuse de leur présence et susceptible de donner un résultat positif malgré la présence de Cellulose sulfiteuse ou de tanins végétaux.

Cette réaction est basée sur la recherche des sulfates qui existent, en général, dans les tanins synthétiques; elle est effectuée dans des conditions telles que les tanins végétaux ne précipitent pas.

Mode opératoire. — A 5 centimètres cubes de la solution correspondant à 0,4 % de tanin, mais préparée à tiède, on ajoute 10 centimètres cubes d'acide acétique à 10 %, puis 1 centimètre cube de solution de chlorure de baryum à 10 %.

Dans le cas des tanins synthétiques, on a un précipité, en général, abondant, alors que dans le cas de la Cellulose sulfiteuse et des extraits sulfités, on n'a qu'un louche très léger; quant aux extraits non sulfités, ils ne donnent naissance à aucun trouble.

(1) Ces chiffres sont des moyennes correspondant à des extraits normaux.

II. — PERFECTIONNEMENTS APPORTÉS AUX MÉTHODES NOUVELLES.

A. — APPLICATION DU PHÉNOMÈNE DE FLUORESCENCE A LA RECHERCHE DE LA CELLULOSE SULFITIQUE DANS LES EXTRAITS DE TANINS VÉGÉTAUX.

La Cellulose sulfitique ainsi que les tanins synthétiques rentrent dans la catégorie des composés aromatiques sulfonés possédant une fluorescence plus ou moins accentuée. En collaboration avec M. le Professeur L. MEUNIER, nous avons cherché à appliquer l'observation du phénomène à la recherche des coupages frauduleux des extraits de tanins végétaux par la Cellulose sulfitique.

La présence des tanins végétaux éteint presque intégralement la fluorescence des solutions aqueuses de Cellulose sulfitique. La méthode proposée par GERNGROSS, BAN et SANDOZ (1) pour remettre en évidence la fluorescence par dilution des solutions ne donnent que des résultats très imparfaits.

Nous avons adopté, au Laboratoire de l'École de Tannerie, un mode opératoire permettant d'éliminer aussi complètement que possible les tanins végétaux, en respectant assez bien les tanins synthétiques, d'une part, et les extraits de Cellulose sulfitique, d'autre part.

Voici, à titre d'exemple, le mode opératoire que nous employons pour la recherche des coupages frauduleux des extraits de Châtaignier par la Cellulose sulfitique.

1° On dissout 25 grammes de sel de SEIGNETTE dans 100 centimètres cubes d'eau distillée; on ajoute, goutte à goutte, en agitant, une solution à 10 % d'acétate neutre de plomb, tant que la précipité qui se forme au début se dissout, ce qui exige environ 20 centimètres cubes de la solution d'acétate. La solution abandonnée à elle-même laisse déposer des cristaux d'un sel de plomb qu'il n'y a pas lieu d'isoler.

2° On prépare, d'autre part, une solution du mélange d'extrait de Châtaignier et d'extrait de Cellulose sulfitique contenant environ 15 grammes d'extrait à 25° B. par litre;

3° On introduit dans un tube à essais 10 centimètres cubes de la solution tannique, puis 10 centimètres cubes de la solution au sel de plomb préalablement agitée pour mettre les cristaux en suspension. On ajoute une pincée de kaolin et l'on filtre de suite; on obtient ainsi une liqueur claire que l'on examine à la lampe de Wood.

Cette méthode appliquée à des extraits de Châtaignier, coupés frauduleusement avec 5 % de Cellulose sulfitique, donne une liqueur incolore possédant une fluorescence blanche violacée tout à fait caractéristique.

Il est bien évident qu'il n'y a pas lieu de redouter un coupage frauduleux d'extrait de Châtaignier avec des tanins synthétiques en raison du prix de ces derniers.

(1) GERNGROSS, BAN et SANDOZ, *Collegium*, 1925, p. 565.

Nous sommes arrivés à des résultats analogues pour la recherche de l'extrait de Cellulose sulfitique dans les extraits de Myrobolam, de Quebracho et de Mimosa.

Dans le cas des extraits de retannage composés, contenant simultanément des tanins végétaux, des tanins synthétiques et de l'extrait de Cellulose sulfitique, la différenciation des deux derniers composants, par la méthode précédente, est pratiquement impossible.

B. — LA FLUORESCENCE DES EXTRAITS ACÉTONIQUES DES MATIÈRES TANNANTES.

M. le Professeur MEUNIER a montré que la fisétine contenue dans le Quebracho et le Tizerah possédait une fluorescence jaune remarquable, qui pouvait être mise en évidence directement par examen d'une coupe fraîche des bois, ou bien par examen de certains supports convenablement choisis, immergés quelques instants dans une solution aqueuse provenant de l'épuisement de ces deux matières tannantes ou des cuirs qu'elles ont servi à tanner. L'utilisation de ces supports lui a permis de mettre en évidence la fisétine dans les solutions aqueuses, malgré la présence d'une grande quantité de tanin qui masque la fluorescence jaune lorsqu'on pratique l'observation directe des solutions.

Si on examine de la même manière d'autres matières tannantes catéchiques, comme l'écorce de Mimosa, l'écorce de Pin, le Cachou, le Gambier, on constate que l'examen direct ne permet pas d'observer la fluorescence jaune et que l'utilisation d'un support ne donne que des résultats indécis avec les solutions.

Nous avons voulu, cependant, rechercher si la fluorescence jaune ne pouvait pas constituer un caractère spécifique de tous les tanins catéchiques, susceptible d'être mis en évidence par un mode opératoire plus sensible que celui que nous avons indiqué antérieurement. Nous nous sommes arrêtés au mode opératoire ci-dessous :

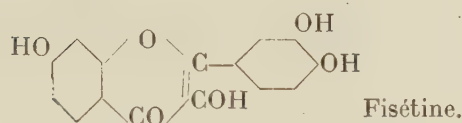
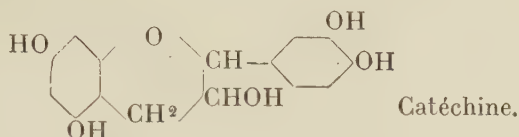
La matière tannante grossièrement broyée, ou bien l'extrait sec pulvérisé provenant de l'évaporation à sec de la liqueur aqueuse d'épuisement, sont introduits dans un tube à essais avec 5 centimètres cubes d'acétone. On bouche le tube et l'on agite de temps en temps, tout en le maintenant dans la lumière de Wood. On observe alors les résultats suivants :

Le bois de Quebracho et le bois de Tizerah, ainsi que leurs extraits secs, sulfités ou non, communiquent immédiatement à l'acétone une fluorescence jaune très vive et très pure absolument caractéristique. L'écorce de Mimosa et l'extrait sec de Mimosa, le Cachou et le Gambier donnent, tout d'abord, une fluorescence violacée qui, petit à petit, tire vers le blanc et ensuite vers un jaune un peu moins vif.

L'écorce de Pin, l'écorce de Hemlock donnent lieu à des observations analogues; le jaune auquel on arrive après un certain temps est encore plus éteint, mais cependant visible, à condition de se trouver à un état de dilution convenable.

L'écorce de Mangrove et l'écorce de Sapin, quoique classées comme tanins catéchiques, semblent faire exception à la règle et donnent une fluorescence violette, particulièrement remarquable dans le cas du Sapin.

La présence de la fisétine dans les tanins catéchiques est assez normale si on rapproche sa formule de constitution de celle de la catéchine, telle qu'elle vient d'être établie par FREUDENBERG et ses élèves et si l'on tient compte de ce fait que les catéchines constituent les produits simples dont la polymérisation engendre les tanins catéchiques.



Si, maintenant, au lieu d'examiner les tanins catéchiques, on examine les végétaux à tanins pyrogalliques, ou les extraits secs de leur solution aqueuse, on constate que :

le Châtaignier (bois),
 le Chêne (bois),
 le Myrobolam,
 la Valonée,
 le Divi-divi,
 les Galles diverses

donnent à l'acétone une fluorescence violette caractéristique.

Les végétaux contenant un mélange de tanins pyrogalliques et de tanins catéchiques comme l'écorce de Chêne, le Gonakié, donnent une fluorescence blanc-bleuâtre.

Enfin, les feuilles à tanin comme le sumac, l'arbousier, le lentisque, abandonnent à l'acétone de la chlorophylle dont la présence se traduit par une belle fluorescence de couleur rouge foncé. Les extraits secs préparés à partir de ces feuilles et repris par l'acétone ne donnent plus la fluorescence rouge.

Remarque. — Pour obtenir dans chacun des cas précédents, les résultats les plus nets, il est préférable de préparer d'abord la solution acétonique aussi concentrée que possible, puis de verser celle-ci, goutte à goutte, dans de l'acétone pure, en observant la fluorescence après chaque addition.

TROISIÈME PARTIE

CONCLUSIONS

I. — ANALYSE QUANTITATIVE DES MATIÈRES TANNANTES ET DES EXTRAITS

A. — POUR LA FABRICATION D'UNE POUDRE DE PEAU A POUVOIR ABSORBANT CONSTANT (1).

J'ai étudié le pouvoir absorbant de la poudre de peau en effectuant des essais comparatifs sur les différents lots qui se sont succédés depuis 1922 jusqu'à nos jours. Ces essais comportaient la détermination des non-tanins effectuée sur des extraits secs ou liquides de Châtaignier ou de Quebracho solubles à chaud ou bien sulfités. Les résultats ont fait observer des écarts correspondant jusqu'à 1,5 % de tanin, suivant les lots de poudre de peau employés.

J'ai cherché les causes déterminantes de ces différences dans le pouvoir absorbant, en étudiant les poudres de peau B. 8 et B. 11, les plus opposées vis-à-vis de cette propriété.

J'ai montré qu'il ne s'agissait pas d'une altération d'un lot par la chaleur pendant la mouture et que l'influence de la chaleur sèche était absolument nulle sur le pouvoir absorbant.

J'ai montré que si l'état de division avait une influence (en effet, les parties les plus grossières de la poudre de peau absorbent nettement moins que les parties les plus fines, différence correspondant à 1 % de tanin) il n'était pas en cause en la circonstance, car les parties moyennes dont les proportions représentent environ 60 % de l'ensemble pour les deux poudres de peau étudiées, ont un pouvoir absorbant égal à celui de la poudre de peau non choisie. Il s'agissait donc d'une différence absolument caractéristique.

J'ai pensé que la cause de cette différence devait résider dans le degré variable de la minéralisation des poudres de peau. Le dosage des cendres et surtout celui de l'alcalinité des cendres, a été très convaincant à cet égard.

Il me restait alors, pour le démontrer de façon irréfutable, à étudier l'influence de la déminéralisation.

(1) L. MEUNIER, P. CHAMBARD et A. JAMET, *J. S. L. T. C.*, 1925, p. 200.

J'ai soumis à l'action prolongée de l'acide carbonique de la poudre de peau correspondant à deux lots dont les chiffres d'alcalinité des cendres étaient les plus opposés (B. 11 et B. 12), le traitement effectué jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'ions calciques a rapproché, en effet, très sensiblement le pouvoir absorbant des deux poudres de peau.

Il apparaissait donc qu'une poudre de peau déminéralisée, c'est-à-dire amenée à son point iso-électrique, pouvait seule donner toute garantie de constance vis-à-vis du pouvoir absorbant.

J'ai alors mis sur pied une méthode de préparation du collagène chimiquement neutre, en vue de l'obtention de la poudre de peau. Dans cette méthode, les peaux (flancs de bœuf ou de taureau) épilées à la chaux, sont déchaulées au moyen de l'acide acétique employé en quantité insuffisante pour obtenir un déchaulage complet, puis traitées par l'acide carbonique qu'on peut employer en grand excès tout en tendant automatiquement à atteindre le point iso-électrique de la peau.

J'ai déterminé la valeur pH de la peau déminéralisée :

a) En utilisant la méthode des équilibres et en partant de la peau fraîche sortant de l'abattoir.

b) En utilisant la même méthode, mais en partant de peau de veau fournie par une tannerie et ayant subi le travail de rivière.

c) En employant un croupon de veau frais, non salé, traité à la chaux au laboratoire et en appliquant la méthode de mesure du gonflement.

Tous les résultats obtenus permettent de considérer le point iso-électrique du collagène comme étant situé entre les valeurs pH 5,4 et 5,6.

B. — POUR SIMPLIFIER LE MODE OPÉRATOIRE DE LA MÉTHODE OFFICIELLE.

Le dosage des non-tanins, selon la méthode officielle, comporte un mode opératoire long et compliqué. J'ai simplifié ce mode opératoire et ai abaissé très sensiblement le temps nécessaire pour l'effectuer.

Pour cela, j'ai démontré que la durée du chromage pouvait être abaissée d'une heure à 15 minutes dans le cas des poudres de peau normales. J'ai montré qu'on pouvait laver la poudre de peau chromée très rapidement et que l'on pouvait substituer, soit pendant le chromage, soit pendant la détannisation, un brassage intermittent à l'agitation mécanique à allure accélérée.

La poudre de peau étant une substance possédant un pouvoir d'adhérence souvent fâcheux pendant les manipulations, j'ai imaginé un appareil permettant d'effectuer toute la détermination sans faire un seul transvasement direct de la poudre de peau employée. Enfin, cet appareil permet de supprimer la filtration sur papier, de la solution détannisée.

J'ai pu, selon ces résultats, établir un mode opératoire pouvant

s'appliquer aux analyses en série et permettant d'obtenir le résultat du dosage des non-tanins en 3 heures au lieu de 9 heures.

II. — ANALYSE QUALITATIVE DES MATIÈRES TANNANTES ET DES EXTRAITS

Pour faciliter la recherche qualitative des mélanges mixtes de tanins pyrogalliques et de tanins catéchiques, j'ai défini un mode opératoire permettant de combiner la réaction au formol-chlorhydrique avec la réaction à l'acétate de plomb acétique, d'une part, et avec la teinture sur bande de Mulhouse, d'autre part. Cela rend possible, dans une certaine mesure, l'identification du tanin pyrogallique.

Par l'application combinée de la réaction à l'acétate de plomb acétique avec l'essai de teinture sur bande de Mulhouse, dans des conditions que j'ai précisées, j'ai pu caractériser les tanins catéchiques en mélange avec les tanins pyrogalliques.

J'ai étudié, en outre, les deux problèmes suivants :

1^o Recherche d'un tanin végétal quelconque en mélange avec un autre tanin végétal donné;

2^o Détermination de deux tanins végétaux quelconques en mélange.

Six tableaux synoptiques résument les réactions à employer pour la solution de ces deux problèmes.

J'ai utilisé une réaction au chlorure de baryum dans des conditions spéciales pour la recherche des tanins synthétiques.

J'ai utilisé l'application de la fluorescence à la recherche de la Cellulose sulfite dans les extraits de tanins végétaux et j'ai prescrit un mode opératoire permettant, par l'élimination des tanins végétaux, l'observation très nette de la fluorescence due à la présence de la Cellulose sulfite.

Enfin l'application du phénomène de fluorescence aux extraits acétoniques des tanins végétaux m'a permis d'observer que la fluorescence violette correspond, en général, aux tanins pyrogalliques, que la fluorescence jaune correspond aux tanins catéchiques et que les tanins mixtes donnent une fluorescence blanchâtre.

Cette classification comporte d'ailleurs des exceptions qui peuvent être utilisées pour la recherche qualitative (cas du Man-grove et du Sapin).

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTE

Étude des sels chromiques.

LU ET ACCEPTÉ :

Les membres du Jury,

L. MEUNIER,

F. COUTURIER,

M. LEMARCHANDS

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté

des Sciences,

C. DEPÉRET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 19 Février 1927.

Le Recteur de l'Académie,

J. GHEUSI.

TABLE DES MATIÈRES

PAGES

INTRODUCTION	9
------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Analyse quantitative.

CHAPITRE I ^{er} . — Comment se pose le problème du dosage industriel du tanin	11
CHAPITRE II. — Historique du dosage du tanin.	24
CHAPITRE III. — Partie expérimentale personnelle	45

DEUXIÈME PARTIE

Analyse qualitative.

CHAPITRE IV. — Exposé des méthodes proposées jusqu'à ce jour.	68
CHAPITRE V. — Partie expérimentale personnelle.	104

TROISIÈME PARTIE

CONCLUSIONS	120
-----------------------	-----

Paris. — Imp. PAUL DUBONT (Cl.). 13.6.1927
